

**Mössbaueruntersuchungen
zum magnetischen Anisotropieverhalten
der antiferromagnetischen δ -Phase im
System Eisen-Germanium**

von
Jürgen Baumann
aus
Erlangen



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548410_0081

**Mössbaueruntersuchungen
zum magnetischen Anisotropieverhalten
der antiferromagnetischen δ -Phase im
System Eisen-Germanium**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Jürgen Baumann

aus

Erlangen

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaft-
lichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 15. Mai 1974

Dekan: Prof. Dr. J. Christiansen

Erstberichterstatter: Prof. Dr. H. Wegener

Zweitberichterstatter: Priv. Doz. Dr. W. Kreische

Inhalt

Zusammenfassung

I)	Einleitung	1
II)	Grundlagen	
	1) Der uniaxiale Antiferromagnet im Magnetfeld	2
	2) Die elektrische Quadrupolwechselwirkung als Störung im magnetisch aufgespaltenen Mössbauerspektrum	6
	3) Strukturelle Eigenschaften von FeGe_2	11
III)	Experimentelle Details	13
IV)	Auswertung und Ergebnisse	
	1) Verarbeitung der Meßspektren	19
	2) Auswertung im Rahmen verschiedener Anisotropiemodelle	29
	3) Berücksichtigung der elektrischen Quadrupolwechselwirkung	35
V)	Diskussion	45
	1) FeGe_2	46
	2) Fe_3Ge_7	52

Anhang

Zusammenfassung

Die δ -Phase im System Eisen-Germanium ordnet unterhalb von Raumtemperatur antiferromagnetisch. Zur Aufklärung ihres Anisotropieverhaltens wurden die intermetallische Verbindung FeGe_2 sowie die Legierung Fe_3Ge_7 mit dem Mössbauereffekt am ^{57}Fe untersucht. Dazu wurden mit polykristallinen Absorbern beider Substanzen Mössbauerspektren bei 4.2 K in äußeren Magnetfeldern von 0 bis 80 kOe und bei Raumtemperatur aufgenommen.

Die Spektren bei Raumtemperatur zeigen eine paramagnetische Einzellinie, aus deren Lage für das FeGe_2 eine Isomerieverschiebung von (0.321 ± 0.014) mm/sec folgt. Bei 4.2 K erhält man ein Liniensextett, dessen Aufspaltung einem inneren Magnetfeld von (154.9 ± 0.9) kOe entspricht. In äußeren Magnetfeldern treten charakteristische Linienverbreiterungen und Intensitätsverschiebungen auf. Kleine Asymmetrien in den Linienpositionen zeigen den Einfluß einer elektrischen Quadrupolwechselwirkung an.

Zur Erklärung der Spektren wurden magnetische Anisotropieeffekte herangezogen. Es wurden verschiedene Modelle für die räumliche Abhängigkeit der Anisotropieenergie im Kristall diskutiert. Unter der Annahme eines uniaxialen Modells konnten die gemessenen Spektren recht gut durch Rechnungen angepaßt werden. Die Auswertung ergab in diesem Modell für FeGe_2 eine Anisotropiekonstante bei 4.2 K von $(4.0 \pm 1.5) \cdot 10^4$ erg/cm³ sowie ein Austauschfeld von (2100 ± 800) kOe. Hinsichtlich der Quadrupolwechselwirkung konnte $|eQV_{zz}/4|$ zu (0.14 ± 0.05) mm/sec bestimmt werden. Das Vorzeichen von V_{zz} und sein Winkel ϑ_z gegen die leichte Kristallachse waren wegen der verbliebenen Unterschiede zwischen Messung und Rechnung nicht mit Sicherheit festzulegen. Als wahrscheinlichste Werte ergab die Auswertung ein negatives Vorzeichen von V_{zz} und einen Winkel ϑ_z von $(60 \pm 5)^\circ$. Rechnungen unter Verwendung eines, mehr an der Kristallstruktur des FeGe_2 orientierten Anisotropieansatzes brachten keine Verbesserung der Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Übereinstimmung aller gewonnenen Mössbauerdaten der Legierung Fe_3Ge_7 mit denen des FeGe_2 ist ein Hinweis darauf, daß Fe_3Ge_7 aus FeGe_2 und Germaniumausscheidungen aufgebaut ist.

I. Einleitung

In magnetisch geordneten Substanzen, wie z.B. in Ferromagneten oder Antiferromagneten liegt die spontane Magnetisierung ohne äußeres Magnetfeld bezüglich der Kristallorientierung nicht willkürlich, sondern in definierten kristallographischen Richtungen. Anzahl und Orientierung dieser sog. leichten Richtungen hängen stark von der Kristallstruktur ab. Die Ursachen für diese magnetische Anisotropie sind (i) die Wirkung des Kristallfeldes auf die Hüllenelektronen der einzelnen Atome, (ii) eine Anisotropie in der Austauschwechselwirkung oder (iii) der Einfluß der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Atomen. Daher unterscheidet sich diese magnetische Anisotropie prinzipiell von der durch die Probenform verursachten Anisotropie der Magnetisierbarkeit im äußeren Feld.

Durch Anlegen eines ausreichend großen, äußeren Magnetfeldes können die Magnetisierung bzw. (im Fall des Antiferromagneten) die Untergittermagnetisierungen aus den leichten Richtungen herausgedreht werden. Die dazu nötige Energie wird neben Geometriefaktoren je nach Kristallstruktur durch eine oder mehrere sog. Anisotropiekonstanten beschrieben.

Für die Messung dieser Konstanten sind verschiedene Methoden bekannt [2,26]. Bei Ferromagneten sind das z.B. die Bestimmung der unterschiedlichen Magnetisierungskurven an verschieden orientierten Einkristallproben, die daraus resultierende Abhängigkeit der Magnetisierungsenergie von der Kristallrichtung oder die Messung des Drehmoments auf Einkristalle im äußeren Feld. Bei Antiferromagneten können die Anisotropiekonstanten aus den, parallel und senkrecht zur leichten Richtung gemessenen Suszeptibilitäten oder

ebenfalls aus Drehmomentbestimmungen im äußeren Feld gewonnen werden.

Wie Beckmann et al [1] gezeigt haben, bietet auch der Mössbauereffekt die Möglichkeit, das Anisotropieverhalten z.B. in eisenhaltigen Antiferromagneten zu untersuchen. Die Orientierung der magnetischen Momente der Eisenatome ist mit dem Magnetfeld am Kernort gekoppelt. Nun hängt die Gestalt eines magnetisch hyperfein aufgespaltenen Mössbauerspektrums von der Größe des Magnetfelds am Kernort und seiner Orientierung gegen die γ -Beobachtungsrichtung ab. Daher läßt sich bei Anlegen von äußeren Feldern die Drehung der magnetischen Momente an der Veränderung der Mössbauerspektren verfolgen und somit eine Aussage über die Anisotropieenergie gewinnen.

Im folgenden soll über solche Messungen bezüglich der δ -Phase [30,31] im System Eisen-Germanium berichtet werden, und zwar speziell über die intermetallische Verbindung FeGe_2 sowie die Legierung Fe_3Ge_7 . Die Teile II und III dieser Arbeit behandeln einige theoretische und experimentelle Grundlagen, während der IV. und V. Teil die Ergebnisse und deren Diskussion beinhaltet.

II. Grundlagen

1) Der uniaxiale Antiferromagnet im Magnetfeld

Wir betrachten bei der Temperatur $T \ll T_N$ (Neeltemperatur) einen uniaxialen Antiferromagneten mit zwei magnetischen Untergittern a und b in einem äußeren Magnetfeld; jedes Untergitter enthalte die gleiche Anzahl gleichartiger magnetischer Atome.

Dann hängen die Richtungen $\underline{m}_a$ und $\underline{m}_b$ (Einheitsvektoren) der magnetischen Momente der Atome in den beiden Unter-

gittern wesentlich von drei energetischen Beiträgen ab:

- i) von der Austauschenergie; sie liefert normalerweise den größten Energiebeitrag und zwingt $\underline{m}_a$ und $\underline{m}_b$ in entgegengesetzte Richtungen.
- ii) von der Wechselwirkung der magnetischen Atommomente mit dem äußeren Magnetfeld; sie verkippt die durch die Austauschwechselwirkung antiparallelen Momente zum äußeren Feld hin und versucht das so entstehende Gesamtmoment in Richtung des äußeren Feldes auszurichten.
- iii) von der magnetischen Anisotropieenergie, die die Momente $\underline{m}_a$ und $\underline{m}_b$ parallel bzw. antiparallel zur leichten Richtung des uniaxialen Kristalls halten möchte.

Nimmt man zur Berechnung der von den Momenten abhängigen Gesamtenergie wegen $T \ll T_N$ näherungsweise $T=0$ an, so ergibt sich im Rahmen der Molekularfeldnäherung [1]

$$E_{T=0}(\underline{m}_a, \underline{m}_b) = 1/2 \cdot A_{aa} \cdot M_0^2 \cdot (\underline{m}_a \cdot \underline{m}_a + \underline{m}_b \cdot \underline{m}_b) + A_{ab} \cdot M_0^2 \cdot \underline{m}_a \cdot \underline{m}_b - \quad (1)$$

$$- M_0 \cdot \underline{H}_{\text{ext}} \cdot (\underline{m}_a + \underline{m}_b) - K_0 \cdot ((\underline{e} \cdot \underline{m}_a)^2 + (\underline{e} \cdot \underline{m}_b)^2)/2$$

Dabei ist $\underline{H}_{\text{ext}}$ das von außen angelegte Feld, M_0 der Betrag der Untergittermagnetisierung, A_{aa} bzw. A_{ab} sind proportional zu den Austauschintegralen zwischen Atomen desselben bzw. aus den verschiedenen Untergittern a und b; $\underline{e}$ ist der Einheitsvektor der Kristallsymmetrieachse und K_0 die sog. Anisotropiekonstante bei $T=0$. Der hierbei verwendete uniaxiale Ansatz für den Anisotropieterm ist die einfachste und mathematisch am leichtesten zu behandelnde Näherung für die Anisotropieenergie. Für $K_0 > 0$ liegt die leichte Richtung in der Symmetrieachse $\underline{e}$, für $K_0 < 0$ haben alle Richtungen senkrecht zu $\underline{e}$ die gleiche, minimale Anisotropieenergie. Wie im Anhang (AI) genauer dargestellt ist, erhält man die Gleichgewichtslagen der magnetischen Momente für ein gegebenes äußeres Feld $\underline{H}_{\text{ext}}$ durch Mini-

mierung der obigen Gesamtenergie mittels Variation der Orientierungsparameter der Momente $\underline{m}_a$ und $\underline{m}_b$. Für den verwendeten Fall des uniaxialen Kristalls mit $K_0 > 0$ ist dies ein zweidimensionales Problem und durchgehend analytisch behandelbar. Die Fig. 1 macht die geometrischen Verhältnisse deutlich: der Vektor $\underline{h}$ zeigt die Richtung des äußeren Feldes an und $\underline{e}$ die leichte Achse. Für einen gegebenen Winkel ϑ_e zwischen $\underline{H}_{\text{ext}}$ und $\underline{e}$ kann der Einstellwinkel ϑ des Momentenpaares $(\underline{m}_a, \underline{m}_b)$ (genauer der Einstellwinkel des

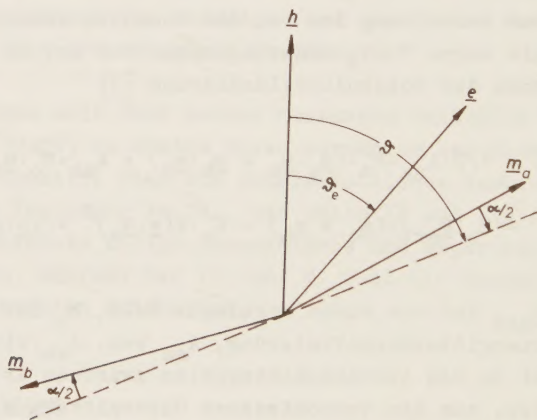


Fig. 1 Geometrische Situation beim uniaxialen Antiferromagneten und Definition der Winkel ϑ , ϑ_e und α . Die Einheitsvektoren $\underline{m}_a$, $\underline{m}_b$, $\underline{h}$ und $\underline{e}$ repräsentieren die Richtungen der Untergittermagnetisierungen, des äußeren Feldes und der Symmetrieachse des Kristalls.

Vektors $(\underline{m}_a - \underline{m}_b)/2$) sowie der Verkipfungswinkel α in Abhängigkeit vom äußeren Feld H_{ext} , vom Austauschfeld $A_{ab} \cdot M_0$ und von der die Anisotropie charakterisierenden Flopfeldstärke ^{x)} $K = \sqrt{2 A_{ab} K_0}$ berechnet werden. (2)

Ist das äußere Feld klein gegen das Flopfeld, so liegen die Momente nahezu in der leichten Achse ($\vartheta \approx \vartheta_e$); wenn H_{ext} groß wird gegen das Flopfeld, so stellen sich $\underline{m}_a$ und $\underline{m}_b$ näherungsweise senkrecht zu H_{ext} ein. Dazwischen existiert ein stetiger Übergang, dessen Verlauf vom Wert des Winkels ϑ_e abhängt. Der Verkipfungswinkel α wird bestimmt von der Komponente von H_{ext} senkrecht zu $\underline{m}_a$ und $\underline{m}_b$ und bleibt klein, solange H_{ext} klein ist, verglichen mit dem Austauschfeld.

Für einen eisenhaltigen Antiferromagneten beeinflusst dieses Anisotropieverhalten die Gestalt der Mössbauerspektren der ^{57}Fe -Kerne in den beiden magnetischen Untergittern. Dies geschieht durch Veränderung des totalen, am Kernort wirkenden Magnetfeldes H_{tot} , das die magnetische Hyperfeinstrukturaufspaltung bestimmt. Das Magnetfeld H_{tot} wiederum ist die Vektorsumme von H_{ext} mit dem inneren Feld H_1 , welches antiparallel zu dem jeweiligen, im äußeren Feld gedrehten, magnetischen Moment gerichtet ist. Diese Vektoraddition ist besonders dann von Bedeutung, wenn H_1 und H_{ext} von gleicher Größenordnung sind.

^{x)} Der Name Flopfeldstärke erklärt sich wie folgt: Bei Anlegen eines äußeren Feldes in Richtung der leichten Achse stellen sich die Untergittermomente bei kleiner Feldstärke parallel, bei hoher Feldstärke senkrecht zur leichten Achse ein. Die Flopfeldstärke K gibt den, von der Größe der Anisotropiekonstanten K_0 abhängigen Punkt an, wo die Spins von der einen in die andere Richtung "floppen".

Mit Hilfe der oben bestimmten Winkel ϑ und α kann damit H_{tot} nach Betrag und Richtung berechnet werden. Der Betrag bestimmt die Linienabstände im Mössbauerspektrum, der Winkel ψ zwischen H_{tot} und der Beobachtungsrichtung der Mössbauerquanten legt die Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Hyperfeinstrukturlinien fest.

Besitzt die für den Mössbauereffekt verwendete Probe polykristalline Struktur, so ist über die verschiedenen Kristallorientierungen zu mitteln, das bedeutet eine Aufsummierung der Mössbauerspektren für alle möglichen Werte des Winkels ϑ_e .

2) Die elektrische Quadrupolwechselwirkung als Störung im magnetisch aufgespaltenen Mössbauerspektrum

Da in den Mössbauerspektren des ^{57}Fe in FeGe_2 und Fe_3Ge_7 neben der dominierenden magnetischen Hyperfeinwechselwirkung simultan eine kleine Quadrupolwechselwirkung festgestellt wurde, soll hier kurz auf deren Behandlung im Rahmen einer Störungsrechnung 1. Ordnung eingegangen werden. Wir betrachten dabei Kernzustände mit Gesamtspin $j=3/2$ und $j=1/2$, wie sie für den Mössbauerübergang im ^{57}Fe zutreffen.

a) Elektrische Hyperfeinwechselwirkung

Die Wechselwirkungsenergie eines Kerns mit dem Gesamtspin $j \geq 1$ mit einem axialen elektrischen Feldgradienten (Asymmetrieparameter $\eta=0$) kann nach [3] in folgender Weise geschrieben werden

$$H_Q = \frac{e Q V_{zz}}{4 j(2j-1)} \cdot (3j_z^2 - j(j+1)) \quad (3)$$

e : (pos.) Elementarladung

Q : Kernquadrupolmoment

V_{ii} : 2. Ableitung des Potentials am Kernort nach $i=x,y,z$

Dabei ist das Koordinatensystem x,y,z so gewählt, daß die Matrix V_{ik} diagonal ist. V_{xx} und V_{yy} sind mit Hilfe der Laplace-Gleichung $\sum_i V_{ii} = 0$ und $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} = 0$ (4) eliminiert.

Die Eigenzustände von H_Q bezüglich der Quantisierungsachse V_{zz} sind $|j, j_z=m\rangle$; die Eigenwerte lauten

$$E(m) = \frac{e Q V_{zz}}{4} \cdot \frac{3m^2 - j(j+1)}{j(2j-1)} \quad (5)$$

d.h. die Hamiltonmatrix hat in diesen Koordinaten für $j=3/2$ die Form

$$H_Q = \frac{e Q V_{zz}}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6)$$

b) Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

Die Wechselwirkungsenergie eines magnetischen Kernmoments $\underline{\mu}_a$ mit einem am Kernort wirkenden Magnetfeld $\underline{H}$ lautet

$$H_M = - \underline{\mu}_a \cdot \underline{H} \quad (7)$$

Bezüglich der H -Feldrichtung als Quantisierungsachse sind $|j, j_z=m\rangle$ die Eigenzustände, die Eigenwerte lauten

$$E(m) = - \frac{\mu_a H}{j} \cdot m \quad (8)$$

Daher ergibt sich als Hamiltonmatrix für den Kernspin $j=3/2$

$$H_M = - \frac{\mu_a \cdot H}{3} \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix} \quad (9)$$

c) Kombinierte elektrische und magnetische Wechselwirkung

Für die Beschreibung der gleichzeitigen elektrischen und magnetischen Wechselwirkung müssen beide Hamiltonoperatoren (6) und (9) auf dieselbe Quantisierungsachse bezogen und addiert werden. Da in unserem Fall die magnetische Wechselwirkung überwiegt, bietet sich das H-Feld als gemeinsame Quantisierungsachse an. Die Matrix H_Q muß dann

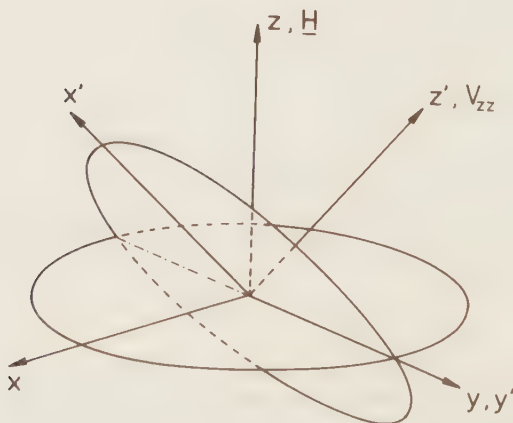


Fig. 2 Gegenseitige Orientierung der Koordinatensysteme $K(x, y, z)$ und $K'(x', y', z')$, in denen H_M und H_Q diagonal sind.

auf die Zustände $|j,m\rangle$ bezüglich der gemeinsamen Achse umgeschrieben werden. Die Transformation der alten H_Q -Eigenzustände auf die neue Basis geschieht durch eine Drehung, die V_{zz} in H-Feldrichtung bringt. Allgemein ist die gegenseitige Lage der beiden Koordinatensysteme K' und K , in denen H_Q bzw. H_M diagonal sind, durch drei Euler'sche Winkel $\mathfrak{J}, \varphi, \psi$ festgelegt. Wegen der Symmetrie von H_Q um z' bzw. von H_M um z können jedoch z.B. die y -Achsen der beiden Koordinatensysteme (durch Drehung um die z -Achsen) zusammen und in die Schnittgerade der beiden xy -Ebenen gelegt werden, ($\varphi=0, \psi=0$) Fig. 2. In diesem Fall ist die notwendige Transformation eine Drehung um den Winkel $\mathfrak{J}$ um die gemeinsame, positive y - y' -Achse (in Richtung des Einheitsvektors $(\underline{z}' \times \underline{z})/|\underline{z}' \times \underline{z}|$). Die Drehung des EFG-Systems in das Magnetfeldsystem wird dann durch die Drehmatrix $D = D_y(\mathfrak{J})$ beschrieben und man erhält

$$H_Q' = D^\dagger H_Q D \quad (10)$$

als neue Hamiltonmatrix der elektrischen Wechselwirkung im selben Koordinatensystem wie H_M . Mit Hilfe der Drehmatrix $D_y^{3/2}(\mathfrak{J})$ für den Spin $j=3/2$ [4] ergibt sich die gesamte Hyperfeinwechselwirkung im angeregten Zustand des ^{57}Fe als

$$H^a = H_M + H_Q' = -\frac{\mu_a \cdot H}{3} \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix} + \frac{e \cdot Q \cdot V_{zz}}{4} \begin{pmatrix} d & a & b & 0 \\ a & -d & 0 & b \\ b & 0 & -d & -a \\ 0 & b & -a & d \end{pmatrix} \quad (11)$$

wobei als Abkürzungen

$$\begin{aligned} d &= 1 - 3/2 \cdot \sin^2 \mathfrak{J} \\ a &= \sqrt{3} \sin \mathfrak{J} \cdot \cos \mathfrak{J} \\ b &= 1/2 \cdot \sqrt{3} \sin^2 \mathfrak{J} \end{aligned} \quad \text{gesetzt wurden.}$$

Für eine kleine Quadrupolwechselwirkung, verglichen mit der magnetischen, kann H_Q' als Störung für das rein magnetische System betrachtet werden. In 1. Ordnung Störungsrechnung ist die Verschiebung der Energieeigenwerte durch die Diagonalelemente $\pm(d e Q V_{zz}/4)$ der Störmatrix H_Q' gegeben. Die Veränderung eines vorher reinen magnetischen Eigenzustandes m durch Beimischung der übrigen magnetischen Unterzustände ergibt sich aus den Nebendiagonalelementen von H_Q' zu

$$\sum_{\substack{m' \\ (m' \neq m)}} \frac{\langle m' | H_Q' | m \rangle}{E_m - E_{m'}} \quad | 3/2, m' \rangle \quad (12)$$

Zur Berechnung der Mössbauerspektren ist noch die Betrachtung des Kerngrundzustandes mit $j=1/2$ nötig. Die 2×2 -Matrix des Hamiltonoperators H^E enthält nur den magnetischen Anteil, da für $j < 1$ das elektrische Quadrupolmoment des Kernes verschwindet. H^E hat damit die Form

$$H^E = -\mu_g H \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (13)$$

also die Eigenwerte $E(m) = -\frac{\mu_g H}{1/2} \cdot m$ und die Eigenzustände $|1/2, m_g\rangle$.

Nunmehr können die Mössbauerspektren berechnet werden. Die Lagen der einzelnen Hyperfeinstrukturlinien ergeben sich aus der Differenz der Energieeigenwerte im Grund- und angeregten Zustand $E^A(m_A) - E^E(m_g)$. Sie sind um die obigen Diagonalelemente $\pm(d \cdot e Q V_{zz}/4)$ gegen die Positionen im rein magnetisch aufgespaltenen Spektrum verschoben. Die Linienintensitäten folgen aus den Übergangsamplituden zwischen den Grundzuständen und den neuen angeregten Zuständen des ^{57}Fe -Kernes für Dipolstrahlung (genauer vgl. Anhang A III).

3) Strukturelle Eigenschaften von FeGe_2

Die Legierungen und intermetallischen Verbindungen des Eisen-Germanium-Systems sind in den letzten Jahren mehrfach untersucht worden, insbesondere auch die sog.

δ -Phase [30,31] um die intermetallische Verbindung FeGe_2 .

Nach Wallbaum [5] besitzt FeGe_2 eine raumzentrierte, tetragonale C16 (Cu Al_2) Struktur. Die Anordnung der Atome in der

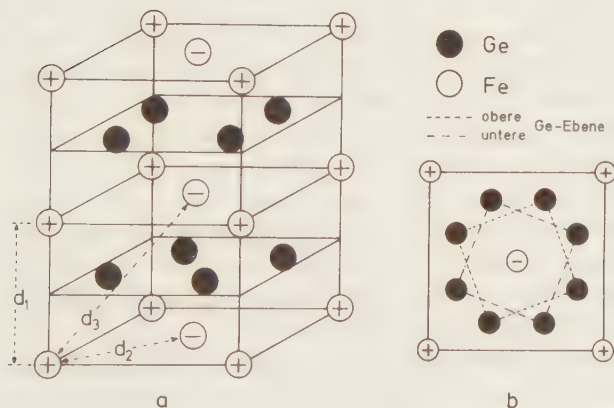


Fig. 3 a) Einheitszelle von FeGe_2 , b) Projektion längs der c-Achse. Positionen der Atome:

Fe: $\pm(0,0,1/4)$, $\pm(1/2,1/2,1/4)$

Ge: $\pm(x,1/2+x,0)$, $\pm(1/2+x,\bar{x},0)$

$\pm(1/2+x,x,1/2)$, $\pm(x,1/2-x,1/2)$

$a_0 = 5.911 \text{ \AA}$ $c_0 = 4.951 \text{ \AA}$ $x = 0.155$ [6]

$d_1 = 2.471 \text{ \AA}$ $d_2 = 4.171 \text{ \AA}$ $d_3 = 4.848 \text{ \AA}$

Einheitszelle (Fig. 3) zeigt abwechselnde, mit Eisen bzw. Germanium besetzte (001)-Ebenen. Ein Eisenatom hat 8 nächste Germanium-Nachbarn, dann in drei aufeinanderfolgenden Schalen 2, 4 und 8 Eisen-Nachbarn. Die Einheitszelle besitzt um die c-Achse eine 4-zählige Symmetrie und um die dazu senkrechten Achsen jeweils eine 2-zählige Symmetrie. Alle Eisenatome haben eine identische Eisenumgebung und (bis auf eine Drehung bzgl. der c-Achse) die gleiche Germaniumumgebung.

FeGe_2 ordnet unterhalb von Raumtemperatur antiferromagnetisch; die Literaturwerte für die Übergangstemperatur (190 K [10], 270 K, 287 K [6], 285 K [9], 315 K [7]) sowie die Angaben über die Größe des magnetischen Moments des Eisenatoms im FeGe_2 -Gitter ($0.73 \mu_B$ [6], $1.2 \mu_B$ [7,8,14], $2 \mu_B$ [11]) streuen beträchtlich, je nachdem, ob sie durch Mössbauereffekt, elastische Neutronenstreuung oder magnetische Suszeptibilitätsmessungen gewonnen wurden. Die Ursache für diese Schwankungen liegt zum Teil in den Widersprüchen bezüglich der magnetischen Struktur des FeGe_2 begründet. Zwar besteht Einigkeit darüber, daß die magnetischen Momente innerhalb einer Eisenebene der Einheitszelle antiferromagnetisch angeordnet sind - wie in Fig. 3 durch Plus- und Minuszeichen angedeutet - und die meisten Autoren neigen dazu, daß die Momente in der Eisenebene selbst liegen. Aber die Widersprüche bestehen hinsichtlich der Orientierung der Momente innerhalb der Eisenebene. Aus Neutronenstreudaten, gemessen an Pulverproben zwischen 77 K und 145 K [7,8,12], wurde (mit einer Ausnahme [13]) eine einfache kollineare Spinstruktur in der gesamten Einheitszelle abgeleitet. Ähnliche Messungen an Einkristallproben bei ca. 100 K [6] ergaben eine davon verschiedene, nicht-kollineare Struktur mit zwei gegeneinander geneigten Spinrichtungen in aufeinanderfolgenden Eisenebenen. Diese letztere Struktur widerspricht aber den Pulverdaten.

In jüngster Vergangenheit fand eine russische Gruppe bei Untersuchungen verschiedener Festkörpereigenschaften [16-19] zwei aufeinanderfolgende Phasenübergänge 2. Art bei 265 K und 287 K. Die Autoren interpretieren dies so, daß der Übergang vom paramagnetischen Zustand zur nicht-kollinear antiferromagnetischen Struktur über einen, zwischen den genannten Temperaturen stabilen, kollinearen Zwischenzustand erfolgt. Diese Interpretation wurde angeregt durch eine Arbeit von Krén und Sólyom [15], die gezeigt haben, daß in einem C16-Gitter eine nicht-kollinear antiferromagnetische Struktur vom paramagnetischen Zustand aus nicht durch einen einzigen Übergang 2. Art erreichbar ist. Eine Nachprüfung der obigen Interpretation z.B. durch elastische Neutronenstreuung steht bisher noch aus. Offen bleibt im übrigen die Frage, warum die Pulver-Neutronenmessungen zwischen 77 K und 145 K die kollineare Struktur liefern.

III. Experimentelle Details

1) Die Mössbauerquelle

Als Mössbauerquelle diente bei allen Messungen eine Einlinienquelle von ^{57}Co eindiffundiert in Cu mit einer Anfangsaktivität von 58 mC, geliefert von der Firma Amersham-Buchler, Braunschweig. Durch Messung der Linienbreiten von Mössbauerspektren mit Absorbern aus natürlichem Eisen in Abhängigkeit von der Absorberdicke wurde für diese Quelle eine, auf Absorberdicke Null extrapolierte Linienbreite von (0.227 ± 0.004) mm/sec ermittelt. Bei Raumtemperatur besitzt die Quelle außerdem einen Debye-Waller-Faktor von 0.49 ± 0.02 , gemessen mit Hilfe eines sog. Schwarzen Absorbers [21,22,20].

2) Die Absorber

Die für unsere Untersuchungen verwendeten FeGe_2 - und Fe_3Ge_7 -Proben wurden aus reinem Germanium und Eisenpulver hergestellt [24]. Die Pulver wurden im entsprechenden Verhältnis gemischt, zu Pillen gepreßt, in einem Mittelfrequenzofen unter Hochvakuum geschmolzen und anschließend im Ofen abgekühlt. Da die entstandenen Schmelzlinge sich nicht walzen ließen, wurden sie zur Absorberherstellung im Mörser wieder pulverisiert.

Eine Debye-Scherrer-Aufnahme ergab für das FeGe_2 -Pulver die mit den Angaben in der Literatur [5] übereinstimmenden Röntgenreflexe. Der Gehalt an sonstigen Verunreinigungen, insbesondere auch an anderen Fe-Ge-Legierungen, war kleiner als ca. 3%, eine Probenreinheit, die für Mössbauerzwecke ausreichend ist. Beim Fe_3Ge_7 wurden neben den Reflexen des FeGe_2 -Gitters nahezu gleich stark die des reinen Germaniums gefunden. Andere Beimischungen waren wieder unter ca. 3%.

Außerdem wurden die Pulver sowohl unter dem Lichtmikroskop wie unter dem Elektronenrastermikroskop hinsichtlich Kristallitform und -größe untersucht. Dabei ergab sich eine mittlere Korngröße von ca. $6 \mu\text{m}$; eine bevorzugte äußere Form der Kristallite, die bei der Absorberherstellung (s.u.) zu Textureffekten hätte führen können, war nicht feststellbar. Aus den FeGe_2 - bzw. Fe_3Ge_7 -Pulvern wurden die Mössbauerabsorber durch Einbetten in eine Araldit-Matrix hergestellt. Die Einwaage war dabei so bemessen, daß beide Absorber jeweils eine Dicke von $0,22 \text{ mg/cm}^2$ ⁵⁷Fe erhielten.

3) Der Heliumkryostat

Den für unsere Messungen bei 4.2 K verwendeten Heliumkryostat zeigt Fig.4. Er trägt am oberen Ende den Geschwindigkeitsantrieb, der über ein langes, dünnes Rohr die Mössbauerquelle etwa in der Mitte des Heliumraumes bewegt.

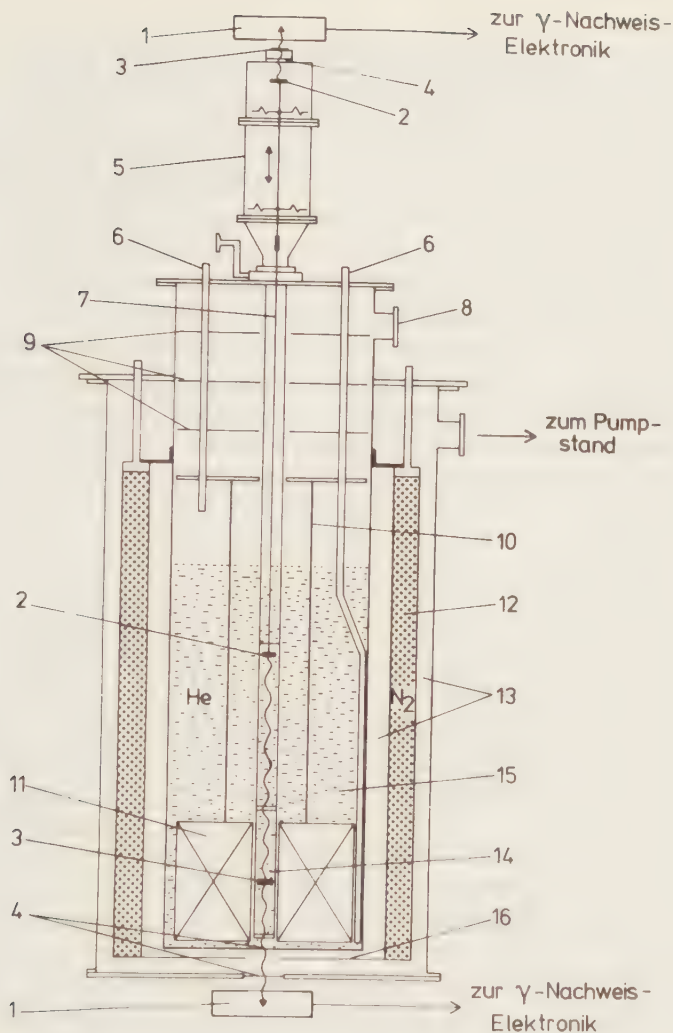


Fig.4 Der Meßaufbau mit Heliumkryostat

- | | |
|------------------------------|-------------------------------------|
| 1 γ -Detektor | 9 Konvektions- und Strahlungsschild |
| 2 Mössbauerquelle | 10 Magnethalterung |
| 3 Mössbauerabsorber | 11 supraleitender Magnet |
| 4 γ -Austrittsfenster | 12 Stickstoffmantel |
| 5 Mössbauerantrieb | 13 Vakuumraum |
| 6 He-Einfüllstutzen | 14 Absorberkammer |
| 7 Antriebsrohr | 15 Heliumraum |
| 8 He-Abgas | 16 Strahlungsschild |

Im unteren Teil des Heliumraumes hängt der supraleitende Magnet, mit dem der, in der Mitte der Magnetbohrung (in einer mit dem Antriebsgehäuse starr verbundenen Kammer) befestigte Mössbauerabsorber einem äußeren Feld ausgesetzt werden kann. Während der Absorber (wie der gesamte Magnet) im Betrieb stets von flüssigem Helium umgeben ist, schwingt die Quelle je nach Füllhöhe ebenfalls in der Flüssigkeit bzw. maximal 15 cm über dem Heliumspiegel (Gesamthöhe des Kryostaten 130 cm). Direkt unter dem γ -Austrittsfenster im Bodenflansch des Kryostaten steht ein Proportionalzählrohr zur Messung der von der Quelle ausgesandten und durch den Absorber hindurchgegangenen γ -Strahlung. Der nutzbare Raumwinkel wird dabei vom Zählrohrfenster auf 0.2% beschränkt; die maximal mögliche Abweichung des Strahlenganges von der Achse Quelle-Absorber beträgt 1.6° .

4) Der Geschwindigkeitsantrieb

Das speziell für diese Apparatur von uns gebaute elektromechanische Geschwindigkeits-Antriebssystem [23] bewegt die Mössbauerquelle über ein langes, dünnes, am unteren Ende mit einer Ringfeder zentriertes Rohr mit sinusförmiger Geschwindigkeit. Das Antriebsinnere steht dabei in direktem Gaskontakt mit dem Heliumraum des Kryostaten, sodaß keinerlei bewegliche Dichtelemente (z.B. Federbälge) einen Unterschied der Momentangeschwindigkeit zwischen Antriebsschwinger und Rohrende verursachen können. Damit konnte der Einfluß des langen Übertragungsweges der Quellengeschwindigkeit auf die Linienbreite im Mössbauerspektrum auf eine Verbreiterung von maximal 0.03 mm/sec reduziert werden. Mit diesem Wert war der Antrieb besser als die bisher von uns verwendeten, kommerziellen Antriebe ohne das Rohr. Der Antrieb bietet außerdem die Möglichkeit, am oberen Ende des Schwingers eine zweite Mössbauerquelle zu befestigen, die dann dieselbe Bewegung ausführt, wie die Quelle im Kryostaten. Zusammen mit einem, am oberen Antriebsende angebrachten, natürlichen Eisenabsorber und einem Zählrohr

kann somit gleichzeitig mit dem Mössbauerspektrum im Kryostaten ein Eisenspektrum bei Raumtemperatur aufgenommen werden. Es liefert eine ständige Kontrolle der Geschwindigkeitseichung und kann zur Störüberwachung des Antriebssystems dienen.

5) Der Magnet

Zur Erzeugung von äußeren Magnetfeldern am Ort des Absorbers dient eine, von der Firma Siemens gelieferte, zylindrische Supraleitungsspule. Sie erlaubt eine Maximalfeldstärke von 80 kOe parallel zur Spulenachse; die Feldhomogenität beträgt 2% in einer Kugel von 25 mm Durchmesser in der Spulenmitte. Zur genauen Eichung des Magnetfeldes wurden Mössbauerspektren einer 12 μ m dicken, natürlichen Eisenfolie bei äußeren Feldern zwischen 60 und 80 kOe aufgenommen. Ist nämlich bei hohen, äußeren Feldern die Sättigungsmagnetisierung des Eisens in Feldrichtung erreicht, so bleibt das Entmagnetisierungsfeld bei weiterer Erhöhung des äußeren Feldes konstant, und aus der dann gemessenen Änderung der Linienabstände im magnetisch aufgespaltenen 6-Linienspektrum kann die Änderung des Spulenfeldes entnommen werden. Dieser Zustand ist bei den genannten Feldstärken erreicht. Als Ergebnis dieser Messung konnte der Eichfaktor zwischen Spulenstrom und Magnetfeld auf 5% genau ermittelt werden.

Gemessen wurde weiterhin mit Hilfe einer Hallsonde das Streufeld des Magneten am Ort der Mössbauerquelle; es beträgt bei unserer Geometrie ca. 9% der Innenfeldstärke des Magneten, d.h. bei einer maximalen Feldstärke von 80 kOe rund 720 Oe. Dieses Feld erzeugt durch magnetische Aufspaltung in der Quelle eine rund 10%ige maximale Linienverbreiterung im Mössbauerspektrum.

6) Elektronik und Meßverfahren

Zur Aufnahme von Mössbauerspektren wird die γ -Strahlung der Mössbauerquelle hinter dem Absorber gemessen in Abhängigkeit von der Relativgeschwindigkeit zwischen Quelle und Absorber (in unserem Fall also von der Quellengeschwindigkeit). Dazu werden die γ -Quanten in einem Proportionalzählrohr (Modell RSG-61, Reuter-Stokes, Cleveland) nachgewiesen. Mit der üblichen γ -Nachweis-Elektronik, die z.B. in [23,24] näher beschrieben ist, werden die Ausgangsimpulse des Zählrohrs so weiterverarbeitet, daß zusammen mit einem vom Antrieb gelieferten, geschwindigkeitsproportionalen Signal ein Vielkanalanalysator^{x)} die γ -Zählrate als Funktion der Quellengeschwindigkeit registriert. Im 1. Viertel des Vielkanalgedächtnisses werden dabei die γ -Quanten eingezählt, die im Fenster eines, auf die Mössbauerlinie (14.4 keV von ^{57}Fe) eingestellten Einkanaldiskriminators liegen. Im 2. Viertel wird gleichzeitig ein Vergleichsspektrum von γ -Quanten aufgenommen, die sämtlich nicht im Mössbauerabsorber resonant absorbiert werden können. Dieses Vergleichsspektrum dient bei Auswertung der Spektren zur Elimination apparativer Einflüsse (z.B. der sinusförmigen Geschwindigkeit). Im 3. und 4. Viertel wird, ebenfalls gleichzeitig, das am oberen Antriebsende gemessene Eiseneichspektrum zusammen mit seinem Vergleichsspektrum registriert. Daraus wird später durch Vergleich der gemessenen magnetischen Aufspaltungen mit den, für natürliches Eisen bekannten Literaturwerten [25] eine Umeichung vom Kanalmaßstab in den Geschwindigkeitsmaßstab errechnet. Das Routen der vier verschiedenen Arten von γ -Impulsen in die vier Vielkanalviertel geschieht mit einem 4-Kanal-Routing-System, das in [24] genauer beschrieben ist.

Nicht alle γ -Quanten, die im Fenster des auf die Mössbauerlinie eingestellten Einkanal Diskriminators liegen, entstammen dem 14.4 keV - Übergang im Eisen. Daher muß an

^{x)} Modell Nuclear Data ND 2200 - 1024 Kanäle

den Mössbauerspektren eine Untergrundkorrektur durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wird vor der Messung eines Mössbauerspektrums im Vielkanalanalysator ein Energiespektrum der verwendeten γ -Strahlung aufgenommen. Mit einem Computerprogramm kann daraus später durch quadratische Interpolation des Untergrundes unter der 14.4 keV-Linie der sog. Untergrundkorrekturfaktor $\lambda = (\text{echte } 14.4 \text{ keV-Strahlung} + \text{Untergrund im Einkanal Fenster}) / (\text{echte } 14.4 \text{ keV-Strahlung im Einkanal Fenster})$ berechnet werden. Um die geringe Abhängigkeit von λ von der Höhe des Heliumstandes im Kryostaten zu berücksichtigen, werden die λ -Werte über die verschiedenen Heliumstände gemittelt.

Vor und nach der Aufnahme eines jeden Mössbauerspektrums wird außerdem die Position der Geschwindigkeit $v = 0$ durch Aufnahme eines "Mössbauerspektrums" bei ruhender Quelle kontrolliert.

IV. Auswertung und Ergebnisse

In der in Kapitel III beschriebenen Apparatur wurden die Mössbauerspektren des FeGe_2 -Absorbers bei Raumtemperatur ohne von außen angelegtes Magnetfeld, sowie bei 4.2 K in äußeren Feldern von 0 bis 80 kOe gemessen. Die γ -Strahlung wurde dabei, wie aus dem Meßaufbau (Fig.4) deutlich wird, parallel zur äußeren Feldrichtung beobachtet. Die gleichen Messungen wurden auch am Fe_3Ge_7 durchgeführt.

Die Auswertung der dabei gewonnenen Daten geschah in drei Schritten:

1) Verarbeitung der Vielkanalspektren und Bestimmung charakteristischer Größen

Im ersten Schritt wurden aus den im Vielkanalanalysator gespeicherten Zählraten - Geschwindigkeits - Spektren die

die apparativen Einflüsse eliminiert. Da die Mössbauerquelle mit sinusförmiger Geschwindigkeit schwingt, hält sie sich bei großen Geschwindigkeiten relativ länger auf, als bei kleinen; die Folge sind höhere Zählraten an den Rändern der Spektren, d.h. bei großem $|v|$; die Spektren werden U-förmig. Dieser Effekt kann mit Hilfe des gleichzeitig aufgenommenen Vergleichsspektrums (s. III, 6) eliminiert werden. In einem Computerprogramm ^{x)} werden dazu die Inhalte entsprechender Kanäle von Meßspektrum und Vergleichsspektrum durcheinander dividiert. Das entstehende Spektrum wird an den Rändern (also für Geschwindigkeit " $\pm\infty$ ") im Mittel auf 1 normiert und die Abweichung der Werte von 1 im gesamten Spektrum mit dem Untergrundkorrekturfaktor λ multipliziert. Schließlich berechnet das Programm für jeden Meßpunkt aus den Zählraten den statistischen Fehler. Die so aufbereiteten Rohdaten können dann in einem Least Squares Fit mit einer Überlagerung von Lorentzkurven gefittet werden. Anpassungsparameter sind dabei Position, Halbwertsbreite und Tiefe jeder Lorentzlinie sowie der Normierungsfaktor für $|v| \rightarrow \infty$. Die Fehler der Fitparameter werden durch Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsrechnung aus den statistischen Fehlern der Meßpunkte bestimmt. Zum Abschluß dieser Auswertung wird die Kanalskala in den Geschwindigkeitsmaßstab umgeeeicht; der Fehler der Eichung betrug bei unseren Spektren 4%.

Die nach dieser Methode gewonnenen Ergebnisse unserer Messungen an FeGe_2 und Fe_3Ge_7 sind in den Fig. 5 bis 7 dargestellt. Die gezeichneten Spektren sind nicht untergrundkorrigiert. Für FeGe_2 war $1/\lambda = 0.66 \pm 0.02$, für Fe_3Ge_7 $1/\lambda = 0.49 \pm 0.02$.

^{x)} Gerechnet an der PDP 15 (Firma Digital Equipment Corp., Maynard, Manhattan, USA) des Physikalischen Institutes.

Das FeGe_2 liefert bei Raumtemperatur, wo es paramagnetisch ist, ein Einlinienspektrum (Fig.5) mit einer Linienbreite von $\Gamma = (0.302 \pm 0.002) \text{ mm/sec}$; aus der Linienposition folgt eine Isomerieverschiebung von ^{57}Fe in FeGe_2 gegen Fe bei Raumtemperatur von $\delta = +(0.321 \pm 0.014) \text{ mm/sec}$ (d.h. die Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand ist bei Fe in FeGe_2 größer als bei Fe).

Die Fig.6 zeigt einige der FeGe_2 -Spektren, die bei 4.2 K und verschiedenen äußeren Magnetfeldern aufgenommen wurden. Sie sind in 6 Hyperfeinstrukturlinien aufgespalten entsprechend der Tatsache, daß FeGe_2 unterhalb von Raumtemperatur antiferromagnetisch ordnet. Ein Fit mit Lorentzkurven wurde auch für diese Spektren durchgeführt. Er ist jedoch, besonders bei den Spektren mit stark verbreiterten

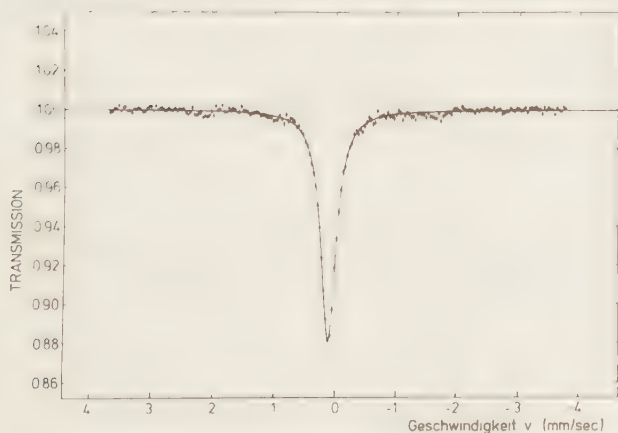


Fig.5 Mössbauerspektrum des FeGe_2 bei Raumtemperatur

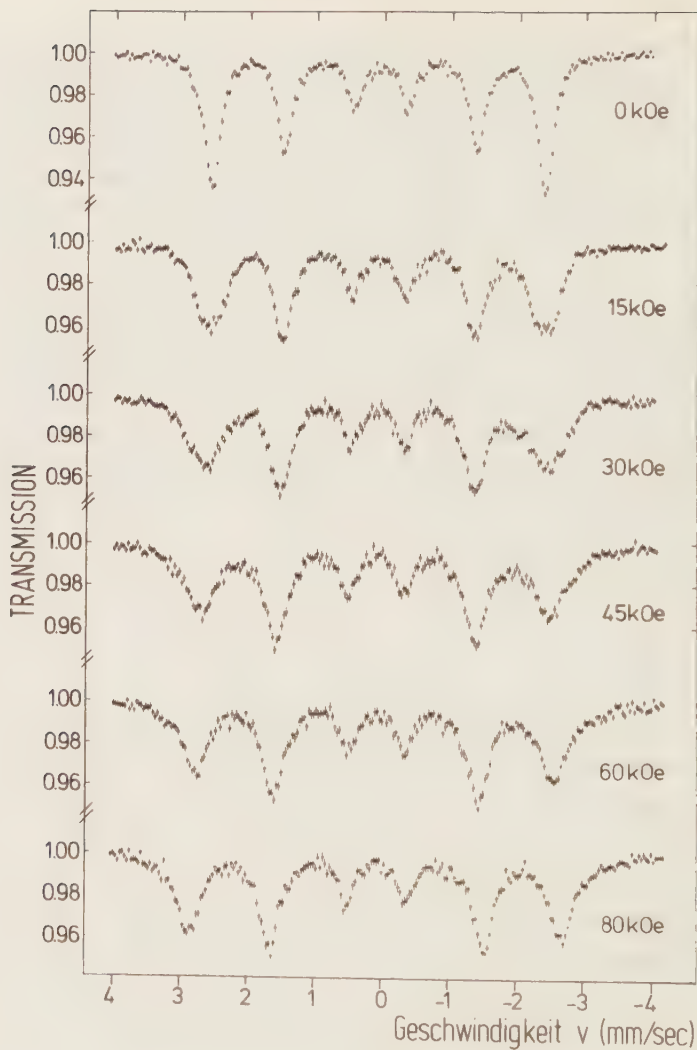


Fig.6 Mössbauerspektren des FeGe_2 bei 4.2 K mit verschiedenen äußeren Magnetfeldern parallel zur γ -Beobachtungsrichtung.

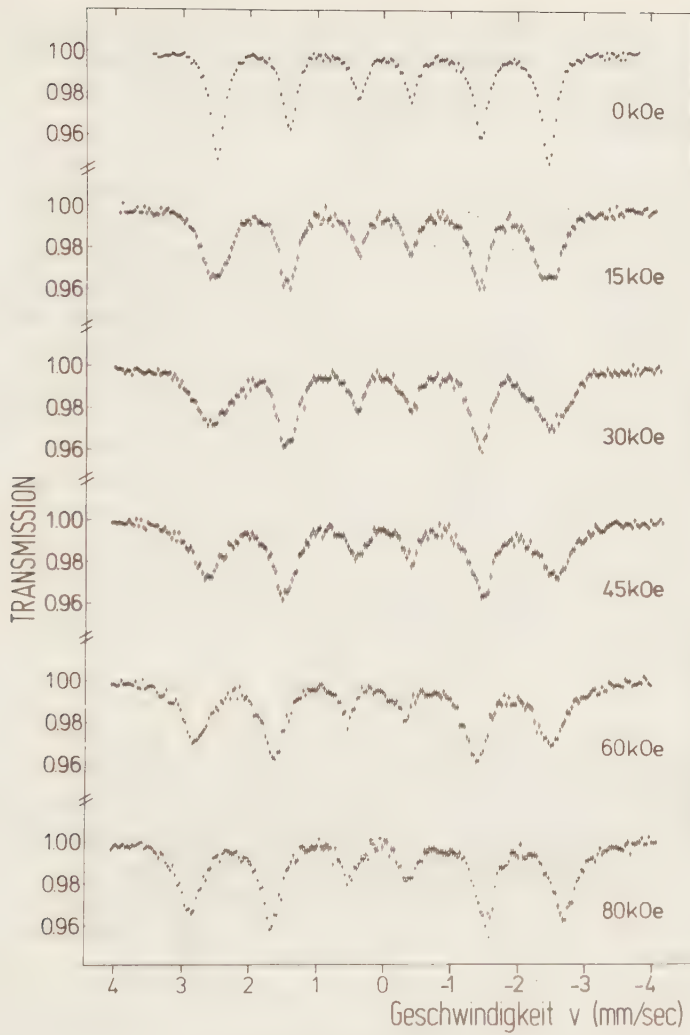


Fig.7 Mössbauerspektren des Fe_3Ge_7 bei 4.2 K mit verschiedenen äußeren Magnetfeldern parallel zur γ -Beobachtungsrichtung.

Linien, mehr als vorläufiges, mathematisches Hilfsmittel zur quantitativen Charakterisierung der Spektren anzusehen, ohne den gewonnenen Parametern in jedem Fall eine direkte physikalische Bedeutung unterlegen zu wollen.

Ohne äußeres Feld zeigt das FeGe_2 bei 4.2 K ein sauberes 6-Linienspektrum mit einheitlich schmalen Linien (Linienbreite $\Gamma \approx 0.28 \pm 0.01$ mm/sec), was im Rahmen des Fehlers auf ein einheitliches inneres Feld auf allen Eisenplätzen schließen läßt. Aus den Linienabständen ermittelt man für das innere Feld am Kernort des Eisens bei 4.2 K den Wert $H_i = (154.9 \pm 0.9)$ kOe, aus der Spektrumsmitte eine Isomerieverschiebung von Fe in FeGe_2 gegen Fe in Cu bei 4.2 K von $\delta = (0.093 \pm 0.010)$ mm/sec. Der Einfluß der "second order dopplershift" wegen einer Temperaturdifferenz von Quelle und Absorber in unserem Kryostaten ist im Rahmen des Fehlers vernachlässigbar. Die Quellentemperatur bleibt nämlich bei wechselndem Heliumstand im Kryostaten sicher unter 50 K; eine solche Temperaturänderung ergibt nach einer Debyemodellabschätzung ($\Theta_{\text{Debye}} \geq 200$ K) eine Verschiebung um weniger als 0.004 mm/sec.

Ein Vergleich der relativen Linienabstände im $H_{\text{ext}}=0$ -Spektrum zeigt weiterhin, daß die Linien nicht symmetrisch zur Spektrumsmitte liegen; vielmehr sind die zwei inneren Linienpaare gegen das äußere um (0.034 ± 0.005) mm/sec zu negativen Geschwindigkeiten hin verschoben. Diese, auf eine kleine, elektrische Quadrupolaufspaltung hinweisende Linienverschiebung bleibt auch bei Anlegen der verschiedenen äußeren Magnetfelder - mit kleinen Schwankungen - erhalten.

Bringt man das FeGe_2 in äußere Magnetfelder H_{ext} , so steigt mit wachsender Feldstärke die magnetische Aufspaltung an (berechnet aus den Linienschwerpunkten), wie in Fig.8 für verschiedene Linienpaare dargestellt. Anders als beim ferromagnetischen Eisen, wird also beim antiferromagneti-

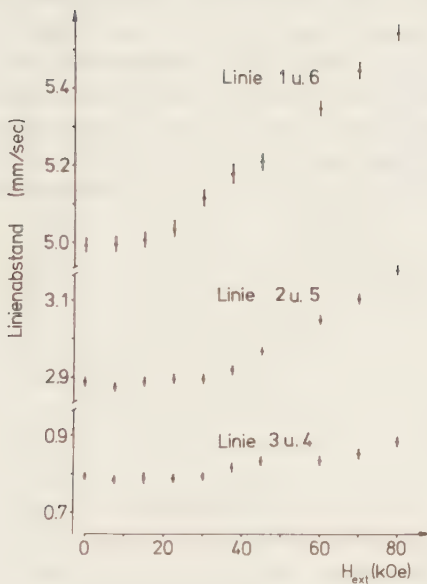


Fig.8 Abstände der Linienschwerpunkte der drei Linienpaare in den FeGe_2 -Spektren bei 4.2 K in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld. Das Liniensextett ist von positiven zu negativen Geschwindigkeiten durchnumeriert.

schen FeGe_2 das innere Feld H_i durch das äußere vergrößert; für das mittlere wirksame Feld $\underline{H}_{tot}$ gilt aber stets $|\underline{H}_{tot}| < |\underline{H}_i| + |\underline{H}_{ext}|$.

Ein auffälliges Verhalten mit steigendem äußeren Feld zeigen die Linienbreiten, besonders die der äußeren Linien. In Fig.9 sind die mittleren Linienbreiten $\overline{\Gamma}$ eines Linien-

paares als Ergebnis des Least Squares Fit mit verbreiterten Lorentzlinien für das äußere und das nächstinnere Linienpaar aufgetragen. Beim äußeren Paar steigt $\bar{\Gamma}$ von 0.28 mm/sec bei $H_{\text{ext}}=0$ rasch an, erreicht bei ca. 30 kOe mit 0.64 mm/sec sein Maximum und fällt anschließend wieder bis 0.44 mm/sec bei 80 kOe ab. Die nächstinneren Linien zeigen abgeschwächt dasselbe Verhalten. Für das innerste Linienpaar überdecken die Fehler die Verbreiterung.

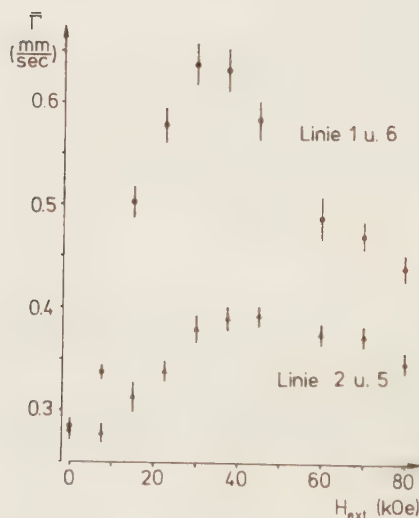


Fig.9 Die mittlere Linienbreite des äußeren und mittleren Linienpaares in Abhängigkeit vom äußeren Feld als Ergebnis des Lorentzfits.

Da die Intensitäten der einzelnen Hyperfeinstrukturlinien von der Orientierung des Feldes am Kernort relativ zur Beobachtungsrichtung der Mössbauerquanten abhängen, wurden auch die Linienintensitäten ausgewertet. Eine Bestimmung der Intensitäten bzw. Linienflächen direkt aus den Parametern der gefitteten, verbreiterten Lorentzkurven erwies sich als zu ungenau. Geht man davon aus, daß die große Breite, besonders der äußeren Linien, durch Überlagerung von schmalen Linien mit schwankenden Positionen entsteht, so werden bei Verwendung der breiten Lorentzkurven vor allem die Linienausläufer überschätzt. Deshalb wurden in den Spektren Grenzen in die Minima zwischen den Linien gesetzt, und zwischen diesen Grenzen die Abweichungen der Kanalinhalt von 1 aufsummiert. Die Korrekturen zu diesen Flächen, verursacht dadurch, daß Ausläufer der Linien außerhalb der gesetzten Grenzen liegen, bzw. daß Nachbarlinien in diese Grenzen hineinreichen, wurden aus speziellen Lorentzfits der verbreiterten Linien bestimmt: Um die Entstehung dieser Linien zu simulieren und ihren Abfall für große Geschwindigkeiten näherungsweise richtig zu erfassen, wurden die einzelnen Linien im Spektrum je nach ihrer Breite durch die Summe von einer bis zu vier gegeneinander verschobenen Lorentzkurven gefittet, wobei deren Breite auf dem, aus dem $H_{\text{ext}}=0$ -Spektrum bekannten Wert von 0.28 mm/sec festgehalten wurde. Auf diese Weise konnten die Linienflächen zuverlässiger festgelegt werden. In die Größe des Fehlers wurde neben den statistischen Fehlern auch ein Beitrag für die systematischen Fehler, verursacht durch die Näherung bei der Linienform, aufgenommen. Eine Abschätzung zeigte außerdem, daß die Berücksichtigung der endlichen Absorberdicke die gegenseitigen Intensitätsverhältnisse bei $H_{\text{ext}}=0$ um ca. 2%, bei den höheren Feldern noch weniger verändert. Da die effektive Dicke des Absorbers nicht hinreichend genau bekannt war, wurde deshalb auf eine exakte Dickenkorrektur verzichtet.

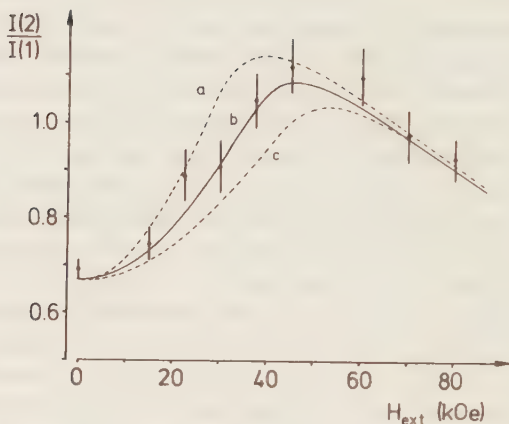


Fig.10 Das Verhältnis der gemittelten Linienintensitäten von Linie 2 und 5 zu Linie 1 und 6 in Abhängigkeit vom äußeren Feld. Die Kurven geben Rechnungen nach dem uniaxialen Modell mit $A_{ab} \cdot M_0 = 2800$ kOe und a) $K = 27$ kOe b) $K = 35$ kOe c) $K = 42$ kOe wieder.

In Fig.10 zeigen die Meßpunkte das Ergebnis dieser Intensitätsbestimmung. Aufgetragen ist das Verhältnis $I(2)/I(1)$, wo $I(2)$ die mittlere Fläche von Linie 2 und 5, $I(1)$ die von Linie 1 und 6 ist. $I(2)/I(1)$ hat theoretisch den Wert 1.33, wenn das Gesamtfeld senkrecht zur γ -Beobachtungsrichtung steht, den Wert 0 für parallele Stellung und 0.67 für statistische Verteilung der Feldrichtungen zur Beobachtungsrichtung. Für $H_{ext}=0$ stimmt der gemessene Wert von $I(2)/I(1)$ mit 0.69 ± 0.02 im Rahmen des Fehlers mit der statistischen Feldverteilung überein. Das Ansteigen für steigendes äußeres Feld deutet eine zunehmende Orientierung des gesamten Feldes senkrecht zum äußeren Feld

(=Beobachtungsrichtung) an; der Wert 1.33 wird jedoch nicht erreicht. Vielmehr wird die senkrechte Orientierung wieder abgebaut, denn $I(2)/I(1)$ fällt für große H_{ext} wieder ab.

Auf die gleiche Weise wie die FeGe_2 -Spektren wurden auch die Spektren des Fe_3Ge_7 ausgewertet, die in Fig.7 dargestellt sind. Sie zeigen im Rahmen der Meßfehler das gleiche Verhalten wie die des FeGe_2 , so z.B. ein inneres Feld von $H_1 = (154.3 \pm 0.9)$ kOe, eine Isomerieverschiebung bei Raumtemperatur von $\delta = (0.309 \pm 0.017)$ mm/sec und eine gegenseitige Verschiebung des äußeren Linienpaares gegen die inneren von (0.027 ± 0.003) mm/sec.

2) Auswertung im Rahmen verschiedener Anisotropiemodelle

Im zweiten Schritt der Auswertung wurde versucht, die Form der beobachteten Mössbauerspektren zu interpretieren aus der Drehung der magnetischen Untergittermomente im äußeren Feld entgegen dem Einfluß der magnetischen Anisotropieenergie. Als Ansatz für die Anisotropieenergie wurde dabei zunächst das Modell des uniaxialen Antiferromagneten mit positiver Anisotropiekonstante K_0 zugrundegelegt, wie es in Teil II,1 beschrieben und im Anhang formelmäßig dargestellt ist. Zur Begründung für diese Wahl sind drei Punkte zu nennen: Erstens kann wegen der Unsicherheit über die magnetische Struktur des FeGe_2 , die aus den Daten der Literatur (s.II,3) hervorgeht, kein bestimmtes Modell als zutreffend vorausgesetzt werden; wenn die von einigen Autoren vertretene kollineare Struktur wirklich vorliegt, so sollte das verwendete Modell eine brauchbare Näherung sein. Zweitens ist beim uniaxialen Modell eine mathematisch relativ einfache, weil durchgehend analytische Behandlung möglich; bei allen anderen Modellen ist die Energieminimierung zur Bestimmung der Gleichgewichtslagen der magnetischen Momente nur noch numerisch durch-

führbar. Und drittens ist das Modell in der Lage, die beobachteten Spektren zumindest qualitativ zu erklären (s. II,1):

Ohne äußeres Feld erhält man schmale Linien, weil bei allen Atomen das Gesamtfeld am Kernort einheitlich $H_{\text{tot}} = H_i$ ist; die Feldrichtungen sind, wie die leichten Achsen, im polykristallinen Absorber statistisch verteilt, sodaß $I(2)/I(1) = 0.67$ wird. Wenn das äußere Feld H_{ext} ansteigt, so ergibt die Vektorsumme $H_i + H_{\text{ext}}$ verschiedene Werte für H_{tot} für die beiden magnetischen Untergitter und je nach dem Winkel ϑ_e (s. Fig.1) zwischen der leichten Kristallitachse und H_{ext} . Man erhält mit dieser H_{tot} -Verteilung eine Verteilung von Aufspaltungen und damit eine Linienverbreiterung, die besonders bei den äußeren Linien ins Gewicht fällt. Der Wert für $I(2)/I(1)$ steigt langsam an, da sich auf Grund des wachsenden H_{ext} die Momente, entgegen dem Einfluß der Anisotropieenergie, von der leichten Richtung weg auf eine senkrechte Orientierung bezüglich H_{ext} zubewegen. Für hohe äußere Felder wird die Einstellung der Momente zu H_{ext} nahezu senkrecht, unabhängig von der Lage der leichten Achse. Das bedeutet für alle Kristallite und für beide magnetische Untergitter ein nahezu einheitliches Gesamtfeld am Kernort, sodaß die Linien wieder schmaler werden. Das Intensitätsverhältnis $I(2)/I(1)$ nimmt wieder ab, weil durch die Vektoraddition des festen inneren Feldes H_i (das senkrecht zu H_{ext} steht) mit dem steigenden H_{ext} das Gesamtfeld H_{tot} immer stärker auf H_{ext} hingedreht wird. Da die Mittelung über alle Kristallite durch ihre geometrische Wichtung ϑ_e -Werte in der Nähe von $\pi/2$ bevorzugt, wächst der Mittelwert von $|H_{\text{tot}}| = |H_{\text{ext}} + H_i|$ mit wachsendem H_{ext} an; dies ist besonders bei höheren äußeren Feldern sofort einsichtig. Nach Faltung mit den Linienintensitäten steigt somit, wie beobachtet, auch die Aufspaltung der Linien-schwerpunkte.

Für die quantitative Berechnung der Mössbauerspektren nach diesem Modell wurde zunächst der Einfluß der elektrischen Quadrupolwechselwirkung nur durch eine künstlich einprogrammierte Verschiebung der Schwerpunkte der äußeren Linien gegen die inneren berücksichtigt; dies ist in unserem Fall wegen der Kleinheit der elektrischen Wechselwirkung gegenüber der magnetischen näherungsweise möglich. Die Mössbauerspektren wurden dann mit Hilfe des Computerprogramms ANIS (s. Anhang) berechnet. Das Programm enthält, abgesehen von einem jeweils am gemessenen Spektrum angepaßten Amplitudenfaktor (für die Transmission), nur zwei freie Parameter, die Flopfeldstärke $K = \sqrt{2 \cdot A_{ab} \cdot K_O}$ und das Austauschfeld $A_{ab} \cdot M_O$; das Austauschfeld geht dabei relativ schwächer in die Form der Spektren ein, da es nur die geringe Verkipfung der Momente gegeneinander im äußeren Feld bestimmt. Alle übrigen zur Spektrumberechnung nötigen Größen (z.B. Linienbreite, Isomerieverschiebung) wurden aus dem $H_{ext}=0$ -Spektrum entnommen und für alle Spektren fest eingegeben. Die Aufgabe war es nun, die Spektren für alle äußeren Felder mit einem Parametersatz zu beschreiben. Der Formalismus, mit dem die Spektren berechnet werden, eignet sich nicht für einen normalen Least Squares Fit. Deshalb wurden die optimalen Parameterwerte durch Minimierung der Abweichungen zum Meßspektrum ermittelt bei schrittweiser Variation der Parameter von außen.

Erste Näherungswerte für K und $A_{ab} \cdot M_O$ wurden durch Auswertung der Linienintensitäten gewonnen, die sich aus den berechneten Gleichgewichtslagen der Untergittermomente bestimmen lassen, ohne die aufwendige, für die Pulvermittlung notwendige Summation von Mössbauerspektren durchführen zu müssen. Aus dem Verlauf von $I(2)/I(1)$ konnte der Parameter K auf $27 \text{ kOe} \leq K \leq 42 \text{ kOe}$ eingeschränkt werden (vgl. Fig.10, Kurven a, c). Schranken für das Austauschfeld $A_{ab} \cdot M_O$ waren wegen seines nur schwachen Einflusses auf den Kurvenverlauf nicht zu entnehmen. Für detailliertere Aussagen ist das verwendete Verfahren der Flächenauswertung

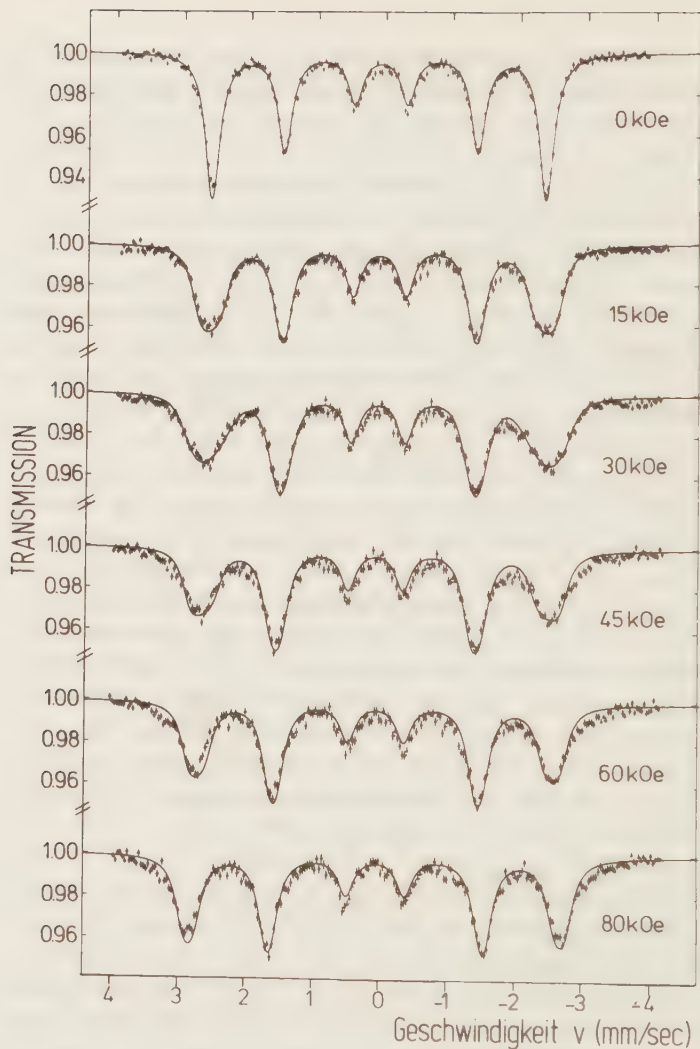


Fig.11 Vergleich der gemessenen Mössbauerspektren von FeGe_2 bei 4.2 K mit Rechnungen nach dem uniaxialen Modell mit den Parametern $K = 35 \text{ kOe}$ und $A_{\text{ab}} \cdot M_0 = 2800 \text{ kOe}$ in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld.

für die Mössbauerlinien nicht genau genug. Deshalb wurde die weitere Optimierung von K und $A_{ab} \cdot M_O$ an Hand der Mössbauerspektren selbst durchgeführt, die in Linienform und -positionen weitere unabhängige Informationen beinhalten. Die beste Übereinstimmung der berechneten Spektren mit den gemessenen ergab sich für alle äußeren Felder mit den Parametern $K = (35 \pm 3) \text{ kOe}$ und $A_{ab} \cdot M_O = (2800 \pm 800) \text{ kOe}$. Fig.11 zeigt dieses Ergebnis; der zugehörige Verlauf von $I(2)/I(1)$ ist in Fig.10,b angegeben. Die gemessenen Spektren werden, in Anbetracht des einfachen Anisotropiemodells, mit diesen Werten recht gut beschrieben. Diskrepanzen zeigen sich lediglich in der Linienform zwischen $H_{ext}=30 \text{ kOe}$ und 60 kOe ; dort werden besonders die verbreiterten Linien in der Spitze zu breit, an der Basis dagegen zu schmal berechnet.

Deshalb wurde versucht, durch andere Ansätze für die Anisotropieenergie die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment weiter zu verbessern. Das uniaxiale Modell mit $K_O < 0$ scheidet dabei von vornherein aus der Betrachtung aus; es kann unsere Spektren nicht erklären: Für $K_O < 0$ haben alle Richtungen senkrecht zur Symmetrieachse des Kristallits die gleiche, minimale Anisotropieenergie. Damit ist es bei jeder Orientierung ϑ_e von H_{ext} gegen die Symmetrieachse möglich, die magnetischen Momente (bis auf die gegenseitige Verkipfung auf H_{ext} zu) senkrecht zu H_{ext} zu stellen und trotzdem gleichzeitig im Minimum der Anisotropieenergie zu bleiben. Die Vektoraddition $H_1 + H_{ext}$ würde dann für alle ϑ_e -Winkel und beide Untergitter für H_{tot} denselben Betrag und denselben Winkel gegen H_{ext} ergeben. Es dürften deshalb keine Linienverbreiterungen auftreten und die Intensitätsverhältnisse müßten für kleine, von 0 verschiedene Felder schnell auf 1.33 springen, um dann langsam mit steigendem H_{ext} abzunehmen, in dem Maße, wie sich H_{tot} auf Grund der Vektoraddition von der senkrechten Orientierung bezüglich H_{ext} entfernt.

Detailliertere Ansätze für die Anisotropieenergie kann man gewinnen, wenn man sie stärker an der tetragonalen Gittersymmetrie des FeGe_2 orientiert. Ist die Richtung eines Momentes in der Einheitszelle durch ϑ und φ beschrieben (ϑ ist der Winkel zwischen Moment und c-Achse, φ der zugehörige Azimutwinkel bzgl. der x-Achse), so erhält man in Abwandlung der Formeln für rein kubische Symmetrie [26] die folgenden Näherungen im tetragonalen Fall: Berücksichtigt man nur die quadratischen Glieder in den Richtungscosinussen des Moments bezüglich der Kanten der Einheitszelle (ein Term, der im kubischen Fall keinen Beitrag zur Anisotropie liefert), so wird

$$E_{\text{An}} = \tilde{K}_0 \cdot \cos^2 \vartheta \quad (14)$$

d.h. man erhält die gleiche Abhängigkeit wie im uniaxialen Modell bezüglich der Symmetrieachse; dieser Ansatz ist bereits behandelt. Das uniaxiale Modell sollte beim FeGe_2 also eine besonders brauchbare Näherung sein, wenn die magnetische Symmetrieachse mit der c-Achse zusammenfällt. Werden zusätzlich noch die Glieder 4. Ordnung in den Richtungscosinussen verwendet, so erhält man

$$E_{\text{An}} = \tilde{K}_1 \cdot \cos^2 \vartheta + \tilde{K}_2 \cdot \cos^4 \vartheta + \tilde{K}_3 \cdot \sin^4 \vartheta \cdot \sin^2 2\varphi \quad (15)$$

Die ersten beiden Terme allein sind identisch mit dem zweiten Näherungsschritt im uniaxialen Fall. Die Bestimmung der Gleichgewichtslagen der Untergittermomente durch Minimierung der Gesamtenergie ist ein 4-parametriges Variationsproblem (ϑ, φ für beide Momente), das nur numerisch zu lösen ist. Da der dazu nötige Rechenaufwand die zeitlich vertretbaren Grenzen überschritt, wurde ein modifizierter Ansatz verwendet, der wesentliche Merkmale des obigen enthält (besonders die 4-zählige Symmetrie um die c-Achse) und mathematisch leichter zu behandeln ist:

$$E_{\text{An}} = K_1 \cdot \cos^2 \vartheta + K_3 \cdot \sin^2 \vartheta \cdot \cos^2 2\varphi \quad (16)$$

In diesem Fall läßt sich die numerische Variation durch analytische Vorbetrachtungen auf einen Parameter beschränken (vgl. Anhang AII). Trotzdem bleibt die Rechnung aufwendig, besonders auch deshalb, weil die Mittelung der Mössbauerspektren über die statistisch verteilten Kristallorientierungen explizit im 3-dimensionalen Raum durchzuführen ist. Die Rechnungen ergaben, daß dieser Ansatz (für $K_3 \neq 0$) bei den Mössbauerspektren eher schlechtere Übereinstimmung mit den Meßdaten liefert, als das uniaxiale Modell.

3) Berücksichtigung der elektrischen Quadrupolwechselwirkung

In der bisherigen Auswertung wurde der kleine, aber deutliche Einfluß der elektrischen Quadrupolwechselwirkung auf die Mössbauerspektren näherungsweise durch eine künstlich eingerechnete Verschiebung der Linienschwerpunkte der äußeren Linien gegen die inneren berücksichtigt. Dieser Einfluß soll nun genauer behandelt werden. Das Ziel ist, die vorhandene Asymmetrie der Meßspektren gegenüber der bisher behandelten, symmetrischen, magnetischen Aufspaltung zu beschreiben, und Größe und Orientierung des elektrischen Feldgradienten (EFG) am Eisenatom bezüglich der magnetisch leichten Richtung näher einzugrenzen.

Dieser Feldgradient orientiert sich in Form und Richtung an der tetragonalen Punktsymmetrie des FeGe_2 -Gitters um das Eisenatom; er muß also der für die Umgebung aller Eisenatome geltenden 4-zähligen Symmetrie um die c-Achse genügen. Man erwartet deshalb für die Eisenplätze im FeGe_2 einen EFG mit der V_{zz} -Richtung parallel zur c-Achse und mit gleich großen V_{xx} - und V_{yy} -Achsen (d.h. Asymmetrieparameter $\eta = 0$); demnach gilt also nach der Laplacegleichung $V_{xx} = V_{yy} = -V_{zz}/2$. Diese Form wurde für den Kristallfeld-EFG am Eisenatom im FeSn_2 - das eine dem FeGe_2 analoge Struktur besitzt - von Beckmann [29] im

Rahmen einer Punktladungsmodell-Rechnung (für die ersten 6 Nachbarschalen des Eisens) verifiziert. Neben dem Kristallfeld-EFG wirkt in metallischen Substanzen noch der EFG der Leitungselektronen. Diesem wird jedoch vom Kristallfeld dieselbe Symmetrie aufgeprägt, sodaß die Symmetrie und Orientierung des Gesamt-EFG durch den Kristallfeld-EFG beschrieben wird. Damit ist auch die in II,2 gemachte Voraussetzung eines axialen Feldgradienten ($\eta = 0$) gerechtfertigt.

Eine erste Aussage über Größe und Richtung von V_{zz} kann aus den Linienpositionen im Spektrum ohne äußeres Feld gewonnen werden. In diesem Fall liegt das effektive Magnetfeld H_{tot} am Kernort einheitlich in der leichten Achse; man bestimmt also mit der Orientierung von V_{zz} bezüglich H_{tot} gleichzeitig die Lage bezüglich der leichten Achse. Aus den experimentellen Linienpositionen lassen sich die 4 Energieeigenwerte im angeregten Zustand des ^{57}Fe entnehmen. Zur theoretischen Berechnung dieser Eigenwerte hat man die aus der Hamiltonmatrix für simultane magnetische und elektrische HfWW (Gleichung 11) folgende charakteristische Gleichung zu lösen. Die 3 normierten Koeffizienten dieser Gleichung 4. Grades sind abhängig von $eQV_{zz}/4$, $\mu_a H/3$ und dem Winkel $\mathfrak{J}$ zwischen H_{tot} und V_{zz} . Andererseits lassen sich diese Koeffizienten nach dem Satz von Vieta direkt aus den Lösungen der Gleichung, d.h. aus den Energieeigenwerten darstellen. Auf diese Weise ist es möglich, aus den Linienpositionen die Größen $\mu_a H/3$, $|eQV_{zz}/4|$ und $\sin^2 \mathfrak{J}$ zu bestimmen; als einzige Unsicherheit bleibt das Vorzeichen von V_{zz} . Solche Rechnungen wurden für das 0 kOe-Spektrum des FeGe_2 und des Fe_3Ge_7 durchgeführt. Das Ergebnis war beim FeGe_2 ein Verhältnis von Quadrupol- zu magnetischer Wechselwirkung $|(eQV_{zz}/4)/(\mu_a H/3)| = 0.135 \pm 0.103$; daraus folgt für $|eQV_{zz}/4| = 0.072 \pm 0.055$ mm/sec. Für den Winkel $\mathfrak{J}$ ergab sich

$$\begin{array}{ll} \text{für } V_{zz} > 0 & \sin^2 \mathfrak{J} = 0.52 \pm 0.30 \quad \text{d.h. } \mathfrak{J} = (46 \pm 17)^\circ \\ \text{für } V_{zz} < 0 & \sin^2 \mathfrak{J} = 0.73 \pm 0.30 \quad \text{d.h. } \mathfrak{J} = (59 \pm 19)^\circ \end{array}$$

Beim Fe_3Ge_7 ergab sich $|(eQV_{zz}/4)/(\mu_a H/3)| = 0.165 \pm 0.092$ oder $|eQV_{zz}/4| = (0.087 \pm 0.050) \text{ mm/sec}$. Für den Winkel $\mathfrak{J}$ wurde

$$\begin{aligned} \text{für } V_{zz} > 0 \quad \sin^2 \mathfrak{J} &= 0.61 \pm 0.20 \quad \text{d.h. } \mathfrak{J} = (51 \pm 12)^\circ \\ \text{für } V_{zz} < 0 \quad \sin^2 \mathfrak{J} &= 0.75 \pm 0.20 \quad \text{d.h. } \mathfrak{J} = (60 \pm 13)^\circ. \end{aligned}$$

Die Fehler sind trotz der kleinen Fehler im Meßspektrum relativ groß wegen der sehr geringen Verschiebung der Linien gegenüber der symmetrischen Lage.

Weitere, von dieser Rechnung unabhängige Aussagen über die Art der Quadrupolwechselwirkung können durch Auswertung der Spektren mit angelegtem äußeren Magnetfeld erwartet werden. Diese Spektren ergeben sich - wie schon beschrieben - als Überlagerung der Einzelspektren von den verschiedenen orientierten Kristalliten der polykristallinen Probe. Die Kristallitorientierung beeinflusst neben der magnetischen Wechselwirkung über die Richtung des EFG auch die Quadrupolwechselwirkung. Dies führt zu einer Veränderung von Linienpositionen und -intensitäten im Einzelspektrum und in der Überlagerung aller Einzelspektren zu Änderungen der Linienform im Gesamtspektrum. Wegen der relativen Größe von magnetischer und elektrischer Wechselwirkung wurde dieser Effekt in Störungsrechnung 1. Ordnung behandelt. Für einen einzelnen Kristallit ist die geometrische Situation in Fig. 12 gezeigt. Das rechtwinklige Koordinatensystem ist kristallfest so gewählt, daß die magnetisch leichte Achse $\underline{e}$ in z-Richtung weist und die Richtung von V_{zz} in der xz -Ebene liegt. Der axialsymmetrische EFG ist dann durch die Größe von V_{zz} und den Winkel $\mathfrak{J}_z$ zur leichten Achse hin festgelegt. Die Richtung des äußeren Feldes $\underline{H}_{\text{ext}}$, die bei unserer experimentellen Anordnung mit der Beobachtungsrichtung $\underline{k}$ der γ -Strahlung zusammenfällt, sei im kristallfesten System durch $\mathfrak{J}_0$ und φ_0 gegeben. Zusammen mit $\underline{e}$ bestimmt $\underline{H}_{\text{ext}}$ nach dem uniaxialen Modell wieder die Gesamtfeldstärke $\underline{H}_{\text{tot}}$ am Kernort; $\underline{H}_{\text{tot}}$ liegt in der Ebene von $\underline{H}_{\text{ext}}$ und $\underline{e}$. Aus $\underline{H}_{\text{tot}}$ und $\underline{k}$ können - wie

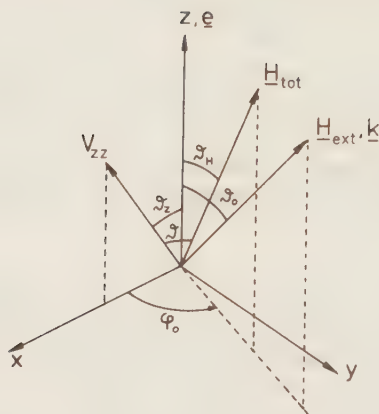


Fig.12 Geometrische Situation zur Behandlung der Quadrupolwechselwirkung im kristallfesten System $K(x,y,z)$ eines Einzelkristallits.

bisher - Positionen und Intensitäten des rein magnetisch aufgespaltenen Spektrums berechnet werden (ungestörtes Problem). Aus der relativen Orientierung von $\underline{H}_{\text{tot}}$ und V_{zz} , d.h. aus dem Winkel ϑ zwischen beiden, und aus V_{zz} selbst kann nunmehr der elektrische Quadrupol-Störanteil der Gesamthamiltonmatrix (vgl.(11)) bestimmt werden. Die Diagonalelemente der Störmatrix liefern in Störungsrechnung die Energieverschiebung im angeregten Zustand des ^{57}Fe und damit die Linienpositionsänderungen. Aus den Nebendiagonalelementen folgt die Änderung der Eigenzustände, was zu einer Modifizierung der Übergangswahrscheinlichkeiten für die γ -Emission in $\underline{k}$ -Richtung führt. Die relativen Korrekturen zu Linienposition und -intensität sind dabei von gleicher Größenordnung. Die mit diesen Änderungen berechneten Einzelspektren sind für die verschiedenen Kri-

stallitorientierungen bezüglich H_{ext} , d.h. für alle Werte (ϑ_0, φ_0) , zu mitteln.

Nach diesem Schema konnte für gegebene Werte von V_{zz} , ϑ_z , K und $A_{ab} \cdot M_0$ das durch Quadrupolwechselwirkung gestörte Mössbauerspektrum des polykristallinen Absorbers berechnet werden. Dies geschah mit Hilfe des Programms ANSTOR (vgl. Anhang AIII). Durch Variation der genannten Parameter von außen wurde versucht, alle mit äußerem Feld gemessenen Spektren durch einen Parametersatz optimal anzupassen ($\chi^2 = \text{minimal}$). Die zunächst freie Wahl von V_{zz} und ϑ_z wurde von vornherein so eingeschränkt, daß im Spektrum ohne äußeres Feld, wo die Verhältnisse relativ einfach liegen, die Linienverschiebungen durch die Störungsrechnung richtig wiedergegeben wurden. Im Gegensatz zur vorher genannten Auswertung, die die Linienlagen aus der gesamten Hamiltonmatrix bestimmt, liefert die Störungsrechnung aus den Diagonalelementen der Störmatrix eine symmetrische Positionsverschiebung

$$\Delta P = (eQV_{zz}/4) \cdot (1 - 3/2 \cdot \sin^2 \vartheta_z)$$

der äußeren und inneren Linien gegeneinander. Damit kann hier für jeden Winkel ϑ_z ein $eQV_{zz}/4$ bestimmt werden, das die gemessene Verschiebung im OkOe-Spektrum erklärt (bzw. ergibt sich bei Beachtung des Fehlers der gemessenen Verschiebung jeweils ein Bereich für $eQV_{zz}/4$). Es müssen daher nur noch ϑ_z , K und $A_{ab} \cdot M_0$ variiert werden.

Das Anpassungsverfahren ergab beim FeGe_2 , wie auch beim Fe_2Ge_7 , eine Fopfeldstärke von $K = (35 \pm 3) \text{ kOe}$ und ein Austauschfeld $A_{ab} \cdot M_0 = (2100 \pm 800) \text{ kOe}$, d.h. Werte, die zumindest im Rahmen des Fehlers mit denjenigen übereinstimmen, die bei der grob empirischen Berücksichtigung der Quadrupolwechselwirkung durch Verschiebung der Linien-schwerpunkte bestimmt wurden.

Hinsichtlich des Parameters $\mathfrak{J}_z$ und des damit verbundenen $(eQV_{zz}/4)$ existieren bei beiden Absorbern zwei nahezu gleich tiefe Minima im χ^2 -Verlauf, von denen keines entscheidend bevorzugt werden kann. Beim FeGe_2 liegen die optimalen Werte bei

$$(\mathfrak{J}_z)_1 = (60 \pm 5)^\circ \quad \text{und} \quad (\mathfrak{J}_z)_2 = (50 \pm 5)^\circ$$

in Verbindung mit einem negativen bzw. positiven Wert von $(eQV_{zz}/4)$

$$(eQV_{zz}/4)_1 = (-0.137 \pm 0.050) \text{ mm/sec} \quad \text{bzw.}$$

$$(eQV_{zz}/4)_2 = (0.143 \pm 0.055) \text{ mm/sec.}$$

Zwischen $(\mathfrak{J}_z)_1$ und $(\mathfrak{J}_z)_2$ steigt χ^2 steil an. Beim Fe_3Ge_7 sind die Winkel mit minimalem χ^2 die gleichen, für die Stärke der Quadrupolwechselwirkung ergaben sich

$$(eQV_{zz}/4)_1 = (-0.104 \pm 0.050) \text{ mm/sec} \quad \text{bzw.}$$

$$(eQV_{zz}/4)_2 = (0.109 \pm 0.055) \text{ mm/sec.}$$

Die Größe der angegebenen Fehler wurde aus dem Verlauf von χ^2 bei Variation der Parameter abgeschätzt. Es liegt hier wieder, wie bei der Quadrupolauswertung der OkOe -Spektren, die Situation vor, daß zwei bis auf das Vorzeichen äquivalente Werte von V_{zz} möglich sind, zwischen denen nicht entschieden werden kann. Die beiden unabhängigen Auswertungen liefern für den EFG im Rahmen des Fehlers übereinstimmende Werte, wobei die letztere Auswertung die etwas kleineren Fehler ergibt.

Die zu den optimalen Parametern berechneten Mössbauer-spektren sind für das FeGe_2 in Fig.13 (für $(\mathfrak{J}_z)_1 = 60^\circ$) und Fig.14 (für $(\mathfrak{J}_z)_2 = 50^\circ$) dargestellt. Fig.15 zeigt die Spektren für Fe_3Ge_7 zum Winkel $(\mathfrak{J}_z)_1 = 60^\circ$.

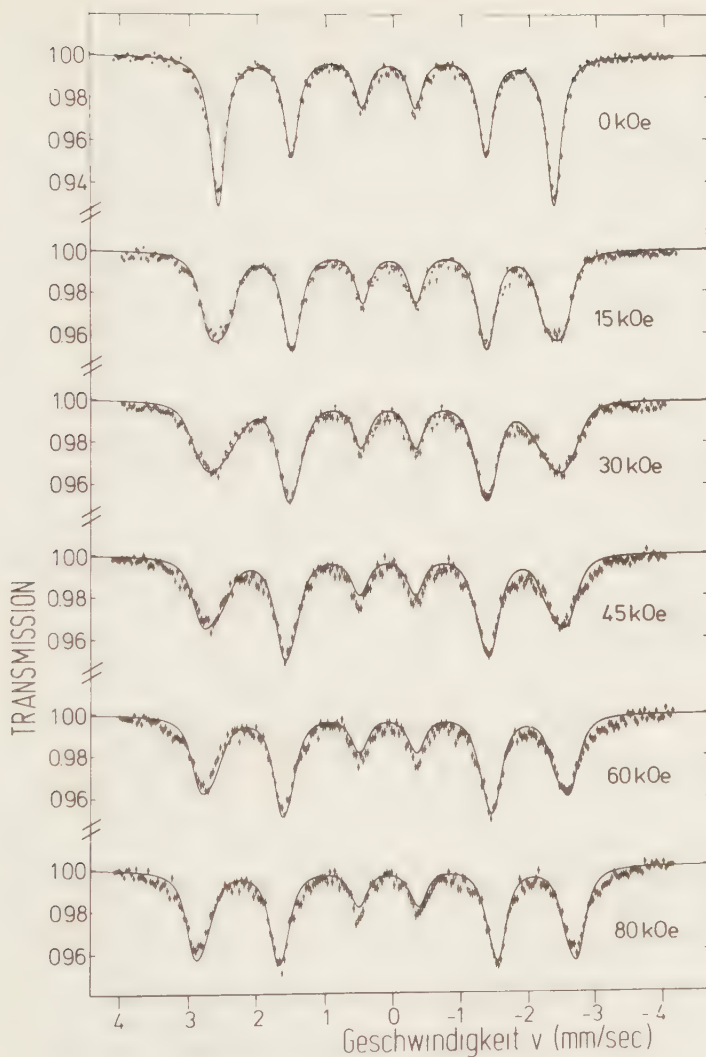


Fig.13 Vergleich der gemessenen Mössbauerspektren des FeGe_2 bei 4.2 K mit Rechnungen nach dem uniaxialen Modell mit $K = 35 \text{ kOe}$, $A_{ab} \cdot M_0 = 2100 \text{ kOe}$ unter Berücksichtigung der Quadrupolwechselwirkung mit $(eQV_{zz}/4)_1 = -0.137 \text{ mm/sec}$ und $(\mathcal{Q}_z)_1 = 60^\circ$.

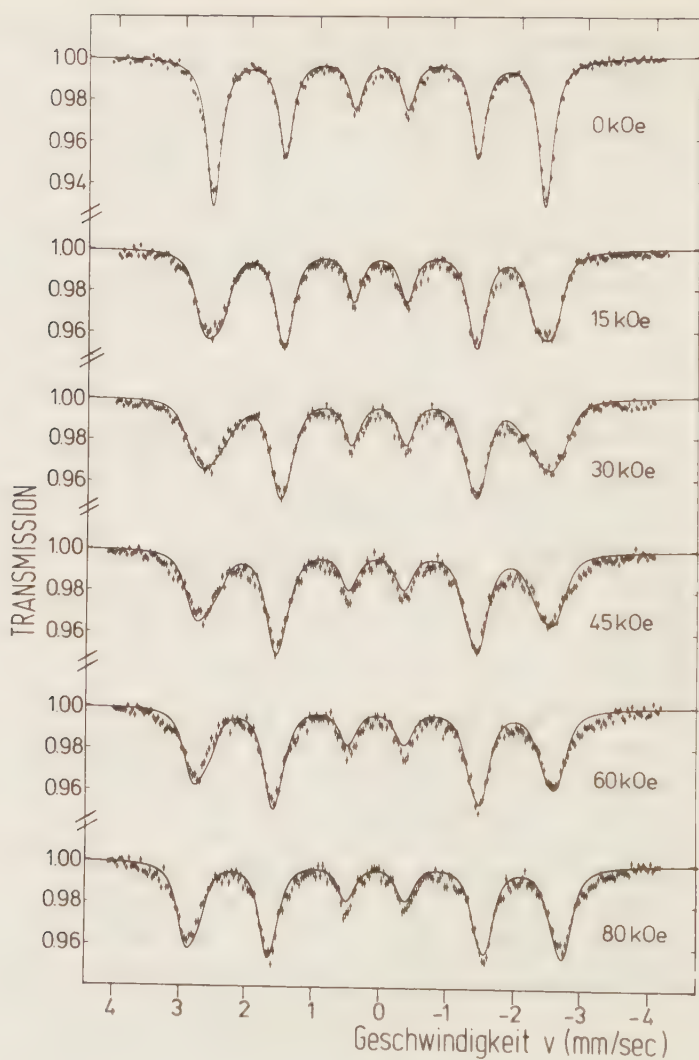


Fig.14 Vergleich der gemessenen Mössbauerspektren des FeGe_2 bei 4.2 K mit Rechnungen zu $K = 35 \text{ kOe}$, $A_{\text{ab}} \cdot M_0 = 2100 \text{ kOe}$, $(eQV_{\text{zz}}/4)_2 = 0.143 \text{ mm/sec}$ und $(\mathcal{J}_z)_2 = 50^\circ$.

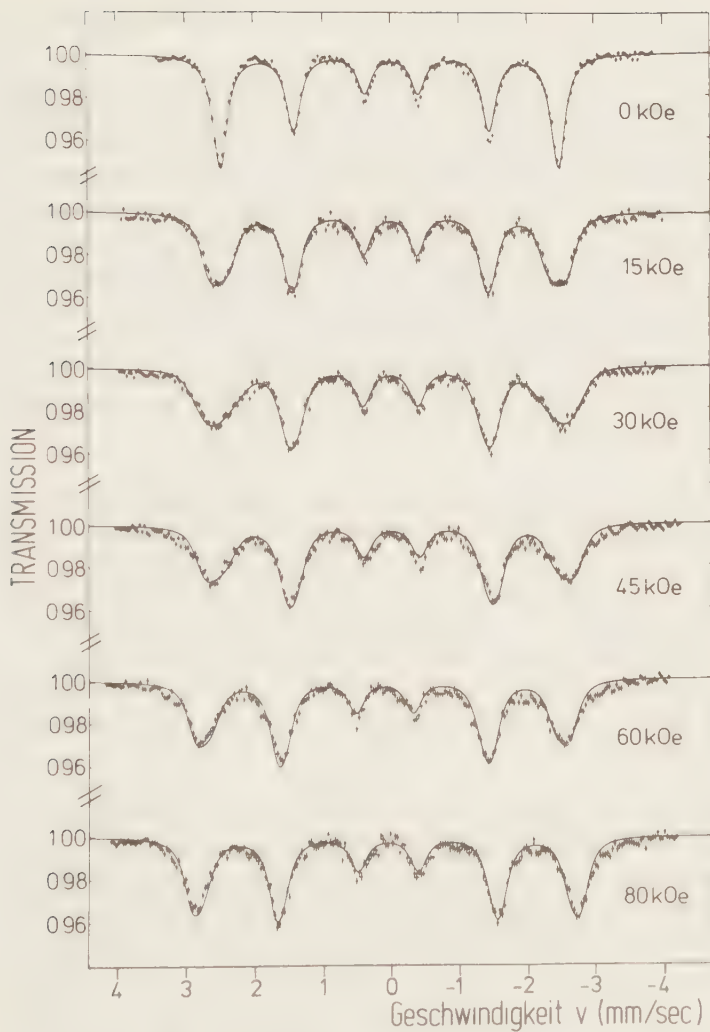


Fig.15 Vergleich der gemessenen Mössbauerspektren des Fe_3Ge_7 bei 4.2 K mit Rechnungen zu $K = 35 \text{ kOe}$, $A_{\text{ab}} \cdot M_0 = 2100 \text{ kOe}$, $(eQV_{\text{ZZ}}/4)_1 = -0.104 \text{ mm/sec}$ und $(\mathcal{J}_z)_1 = 60^\circ$.

Der Vergleich dieser FeGe_2 -Spektren mit denen in Fig.11 macht zweierlei deutlich:

- a) Die in Fig.11 für jedes Spektrum künstlich eingeführte Verschiebung der Linienschwerpunkte, ohne die die rein magnetisch berechneten Spektren stark von den Meßspektren abweichen würden, wird durch die Berücksichtigung der Quadrupolwechselwirkung durch nur zwei Parameter erklärt. Zusammen mit den Intensitätskorrekturen ist zudem eine Veränderung der Linienform auf die Meßspektren hin erzielt worden. Die zu große Breite in der Linienspitze hat sich etwas abgemildert, sodaß die Anpassung, ausgedrückt durch χ^2 , um etwa 10% verbessert wurde.
- b) Die hauptsächlich, in Fig.11 noch aufgetretenen Abweichungen zwischen Messung und Rechnung können allerdings durch die Quadrupolwechselwirkung nicht erklärt werden. Sie sind auch der Grund dafür, warum der EFG in Orientierung und Vorzeichen nicht genauer festzulegen ist. Der Verlauf der Intensitätsverhältnisse $I(2)/I(1)$ wurde durch die Quadrupol-Intensitätskorrekturen nur um etwa 1% gegenüber der in Fig.10,b aufgetragenen Kurve verändert.

Im Zuge der Anpassung der Rechnungen an die Messung wurde auch die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß bei der Absorberherstellung eine nicht-statistische Verteilung der Kristallitorientierungen erzeugt wurde. Diesbezügliche Rechnungen ergaben in der Tat, daß bei einer bevorzugten Lage der leichten Kristallitachsen senkrecht zum äußeren Feld eine deutlich verbesserte Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung erzielt werden kann. Mikroskopische Untersuchungen der FeGe_2 - und Fe_3Ge_7 -Pulver lieferten jedoch keine weiteren Anhaltspunkte für Textureffekte in den verwendeten Absorbern (vgl. III,2). Deshalb wurde auf eine derartige Korrektur der berechneten Spektren verzichtet.

V. Diskussion

Die wesentlichen, aus den Spektren des FeGe_2 und Fe_3Ge_7 extrahierten Daten, die in Tabelle 1 nochmals zusammengefaßt sind, sollen nun gewertet und mit den Angaben der Literatur verglichen werden.

Tabelle 1 Ergebnisse zum FeGe_2 und Fe_3Ge_7

Größe	FeGe_2	Fe_3Ge_7	Einheit
inneres Feld H_i bei 4.2 K	154.9 ± 0.9	154.3 ± 0.9	kOe
Isomeriever- schiebung δ gegen Fe (R.T.)	0.321 ± 0.014	0.309 ± 0.017	mm/sec
Austauschfeld $A_{ab} \cdot M_0$	2100 ± 800		kOe
Flopfeldstärke $K = \sqrt{2 \cdot A_{ab} \cdot K_0}$	35 ± 3		kOe
Anisotropie- konstante K bei $T = 4.2^\circ\text{K}$	$(4.0 \pm 1.5) \cdot 10^4$		erg/cm ³
Quadrupol-WW $(\mathcal{J}_z)_1$ $(eQV_{zz}/4)_1$ oder	(60 ± 5) -0.137 ± 0.050	(60 ± 5) -0.104 ± 0.050	$(\text{ })^\circ$ mm/sec
$(\mathcal{J}_z)_2$ $(eQV_{zz}/4)_2$	(50 ± 5) 0.143 ± 0.055	(50 ± 5) 0.109 ± 0.055	$(\text{ })^\circ$ mm/sec

1) FeGe_2

Das FeGe_2 zeigte bei 4.2 K ohne äußeres Feld ein sauberes 6-Linien-Mössbauerspektrum, aus dem ein einheitliches inneres Magnetfeld für alle Eisenplätze ermittelt werden konnte, in Übereinstimmung mit der kristallographisch äquivalenten Umgebung aller Eisenatome (vgl. II,3). Der gefundene Wert des inneren Feldes kann mit zwei Arbeiten aus der Literatur verglichen werden: Fabri et al [9] messen mit einer ^{57}Fe in FeGe_2 -Quelle Mössbauerspektren zwischen 83 K und 314 K und finden, daß das innere Feld am Eisen als Funktion der Temperatur recht gut einer Brillouinfunktion mit Spin zwischen $S=1/2$ und $S=1$ folgt. Sie schließen daraus, daß H_i näherungsweise proportional zur Untergitter-Sättigungsmagnetisierung im FeGe_2 ist. Aus ihren Daten läßt sich für 4.2 K ein Wert von $H_i = (155 \pm 5)$ kOe extrapolieren. Die zweite Arbeit stammt von Forsyth et al [6]. Sie messen - ebenfalls mit dem Mössbauereffekt - bei 77 K ein inneres Feld von (148 ± 2) kOe, was extrapoliert auf 4.2 K (mit $S \approx 1$ von [9]) etwa $H_i = (149 \pm 2)$ kOe ergibt. Unser Wert $H_i = (154.9 \pm 0.9)$ kOe ist in Übereinstimmung mit [9], während [6] etwa um den dreifachen Fehler tiefer liegt.

Ein Vergleich des Zusammenhangs von innerem Feld und magnetischem Moment des Eisenatoms zwischen FeGe_2 und reinem Eisen liefert, wenn Proportionalität $H_i \propto \mu$ vorausgesetzt wird [35], aus $H_i = 338$ kOe und $\mu = 2.2 \mu_B$ beim Eisen für die 154.9 kOe im FeGe_2 ein Moment von $1.0 \mu_B$. Dieser Wert liegt zwar inmitten der in der Literatur angegebenen, aus Neutronenstreuung und magnetischen Messungen gewonnenen Momente ($0.7 \mu_B$ bis $2.5 \mu_B$, vgl. II,3); jedoch ist wegen der starken Streuung der Literaturwerte eine gute Kontrolle der Proportionalität nicht möglich.

Für die von uns gemessene Isomerieverschiebung von $\delta = (+ 0.321 \pm 0.014)$ mm/sec bei Raumtemperatur finden

sich Vergleichswerte ebenfalls in den beiden, genannten Arbeiten. Während [9] ohne Temperaturangabe nur größenordnungsmäßig 0.3 mm/sec gegen "stainless steel", d.h. etwa 0.21 mm/sec gegen Eisen, angibt, bestimmen Forsyth et al aus ihren Spektren bei Raumtemperatur $\delta = 0.35$ mm/sec, ebenfalls ohne Fehlerangabe. Aus der statistischen Genauigkeit der in den Arbeiten gezeigten Spektren und aus den angegebenen Fehlern beim inneren Feld kann für [9] ein Fehler von ca. 0.1 mm/sec für δ abgeschätzt werden, während bei [6] die Genauigkeit etwas mehr als doppelt so gut sein sollte. Im Rahmen dieser Fehler sind die beiden Literaturwerte mit unserem Meßwert verträglich. Er liegt zwischen ihnen und hat höhere Genauigkeit. Das positive Vorzeichen von δ läßt für FeGe_2 auf eine Abnahme der s-Elektronendichte am Kernort des ^{57}Fe gegenüber dem reinen Eisen schließen. Nach [6] könnte dies entstehen durch eine Abnahme der Elektronenzahl im Leitungsband oder durch eine Zunahme der 3d-Elektronen, die die s-Elektronen stärker vom Kern abschirmen würden.

Die Größe des Austauschfeldes $A_{\text{ab}} \cdot M_0$ zwischen den magnetischen Untergittern im FeGe_2 , welches deren gegenseitige Verkipfung im äußeren Feld bestimmt, hatte auf die gemessenen Mössbauerspektren einen nur schwachen Einfluß; deshalb konnte dieser Wert nicht genauer als (2100 ± 800) kOe festgelegt werden. In der Literatur waren keine direkten Vergleichswerte zu finden. Deshalb wurde versucht, aus bekannten magnetischen Daten eine Abschätzung zu erhalten. Bei der Auswertung unserer Spektren war für den Antiferromagneten FeGe_2 ein 2-Untergittermodell verwendet worden; dieser Ansatz wurde, in Molekularfeldnäherung, auch für die Abschätzung angewandt. Ausgehend von der Neeltemperatur $T_N = 287$ K [6] und der paramagnetischen Grenztemperatur $\Theta = 173$ K (extrapoliert aus dem $\chi(T)$ -Verlauf nach [11]) und $g=2$ wurde nach

$$A_{\text{ab}} = \frac{T_N + \Theta}{C}, \quad C = \frac{N}{V} \cdot \frac{g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot S(S+1)}{3 k_B}, \quad M_0 = \frac{N}{2V} \cdot g \cdot \mu_B \cdot S$$

(Bedeutung der Symbole vgl. Anhang AI) in Abhängigkeit vom Atomspin S das Austauschfeld $A_{ab} \cdot M_O$, die Austauschkonstante A_{ab} , sowie das effektive magnetische Moment $\sqrt{\langle m^2 \rangle} = g \cdot \mu_B \cdot S(S+1)$ des Eisenatoms berechnet (vgl. Tab.2)

Tabelle 2

S	$A_{ab} \cdot M_O$ in kOe	A_{ab} in kOe/kG	$\sqrt{\langle m^2 \rangle}$ in μ_B
1/2	3330	31 330	1.73
1	2500	11 730	2.82
2	1660	3 910	4.80

Für den Spin $S \approx 1$, wie er nach dem $H_i(T)$ -Verlauf von Fabri et al [9] nahegelegt wird, ergibt sich in guter Übereinstimmung mit unserer Messung ein Wert von $A_{ab} \cdot M_O = 2500$ kOe. Allerdings sind die so errechneten magnetischen Momente etwa um den Faktor 2 größer als die in der Literatur beobachteten. Legt man diese Momentdaten ($1 \mu_B$, $1.2 \mu_B$, $2.5 \mu_B$; vgl. II,3), sowie einen Spin von 1/2 oder 1 zugrunde und geht dafür von $g=2$ ab, so ergeben sich Werte für $A_{ab} \cdot M_O$ zwischen 2000 und 4000 kOe. Lediglich bei Verwendung des, von Forsyth et al aus der nichtkollinear magnetischen Struktur gefundenen Moments von $0.73 \mu_B$ erhält man den recht hohen Wert von 9000 kOe; dies ist jedoch verständlich, denn das 2-Untergittermodell ist, wenn diese Struktur vorliegt, eine schlechte Näherung.

Insgesamt machen diese Rechnungen deutlich, daß das Austauschfeld nach dem einfachen, verwendeten Modell nicht besser als auf einen Faktor 1.5 bis 2 abzuschätzen ist, was auch nicht überrascht. Diese Unsicherheit war der Grund, warum $A_{ab} \cdot M_O$ in unserem Spektrumsfit als freier Parameter und nicht als feste Größe eingesetzt wurde. Der aus dem Fit errechnete Parameter stimmt mit den Erwartungen

recht gut überein. Für genauere Rechnungen und insbesondere, falls sich die nichtkollineare Struktur nach [6] für FeGe_2 bestätigen sollte, wäre ein Modell mit mehr als 2 Untergittern angebracht.

Die Unsicherheit über die genaue Größe des Austauschfeldes und der Austauschkonstanten beeinflusst auch den Wert der Anisotropiekonstanten. Während die Flopfeldstärke $K = \sqrt{2 \cdot A_{ab} \cdot K_0}$ aus dem Fit unserer Spektren mit dem uniaxialen Modell zu (35 ± 3) kOe bestimmt werden konnte, ergab sich bei Verwendung eines mittleren $A_{ab} = (1.5 \pm 0.5) \cdot 10^4$ kOe/kG (vgl. Tabelle 2) eine Anisotropiekonstante für $T=4.2$ K von $K_0 = (4.0 \pm 1.5) \cdot 10^4$ erg/cm³. Hiermit vergleichbare Literaturwerte zur magnetischen Anisotropie des FeGe_2 sind, soweit uns bekannt ist, bisher nicht veröffentlicht. Jedoch sind Anisotropiekonstanten dieser Größenordnung auch für andere ferro- bzw. antiferromagnetische Substanzen, z.B. auch bei Legierungen im System Eisen-Germanium, gemessen worden [26,33,34].

Die Frage, inwieweit die Wahl des uniaxialen Modells die quantitativen Aussagen über die Anisotropieenergie beeinflusst, ist schwer zu beantworten. Die Übereinstimmung der Rechnungen mit den Meßspektren ist, über alle äußeren Felder gesehen, in Anbetracht der Einfachheit des verwendeten Modells überraschend gut. Dies verleiht der Aussage über die Größe der Anisotropieenergie Gewicht. Für detailliertere Untersuchungen, insbesondere der geometrischen Abhängigkeit, ist die Tatsache interessant, daß der, dem Gittertyp des FeGe_2 nächststehende, tetragonale Anisotropieansatz keine Verbesserung der Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment brachte. Dies könnte als Hinweis angesehen werden, daß ein multiaxiales Modell der möglicherweise nichtkollinearen Spinstruktur besser angepaßt wäre. Ein derartiges Modell sprengt jedoch bei der Auswertung von Pulver-Mössbauerspektren den momentan vertretbaren Rahmen. Insgesamt scheinen Mössbauermessungen an

polykristallinen Proben für weitergehende Untersuchungen wenig geeignet, da zu viele Details durch den Mittelungsprozeß verloren gehen. Andererseits müssen auch andere Methoden der Anisotropiemessung (z.B. Suszeptibilitätsmessungen) bei der Auswertung von Pulverdaten auf flankierende Informationen und Modellvorstellungen zurückgreifen. Deshalb werden Einkristallproben bevorzugt. Die Verwendung von einkristallinen FeGe_2 -Absorbern verschiedener Orientierung würde auch die Mössbaueruntersuchungen voranbringen. Die im Verlauf der Pulvermittlung berechneten Einzelspektren für feste Kristallorientierung weisen als Überlagerung der sauberen 6-Linienspektren der beiden Untergitter genügend charakteristische Merkmale auf, um bessere Vergleiche zwischen Messung und Theorie zu erlauben. Insbesondere läßt bei Wegfall der Pulvermittlung eine Gegenüberstellung von uniaxialem, tetragonalem und multiaxialem Modell eine genauere Beurteilung der Anisotropiegeometrie im FeGe_2 erwarten.

Die Frage nach dem passenden Anisotropiemodell spielt auch bei der Behandlung der Quadrupolwechselwirkung im FeGe_2 eine Rolle. Die asymmetrischen Linienpositionen in den gemessenen Mössbauerspektren konnten durch einen axialsymmetrischen Feldgradienten beschrieben werden, bei dem V_{zz} auf Grund der Gittersymmetrie in der c-Achse liegen muß. Für die Berechnung der Quadrupolkorrektur wurde jeweils das aus dem uniaxialen Modell berechnete Feld H_{tot} am Kernort zugrunde gelegt. Der Betrag von $(eQV_{zz}/4)$ ergab sich zu $(0.14 \pm 0.05) \text{ mm/sec.}$ Das Vorzeichen des EFG war wegen der, auch nach der Korrektur verbleibenden Differenz zwischen Theorie und Experiment nicht festzulegen. Aus der Vorzeichenunsicherheit resultieren zwei mögliche Werte des Orientierungswinkels $\mathfrak{J}_z$ zwischen V_{zz} und der leichten Achse, nämlich $(\mathfrak{J}_z)_1 = (60 \pm 5)^\circ$ oder $(\mathfrak{J}_z)_2 = (50 \pm 5)^\circ$. Das bedeutet, daß die leichte Achse im FeGe_2 um 50° oder 60° gegen die c-Achse geneigt sein sollte. Während keine der ausgezeichneten Gitterrichtungen in der

Einheitszelle unter $\sim 50^\circ$ gegen die c-Achse steht, schließt die Raumdiagonale mit der c-Achse einen Winkel von 59.4° ($\sim 60^\circ$) ein. Von daher könnte $\mathfrak{J}_z = (60 \pm 5)^\circ$ und das negative Vorzeichen des EFG, also $(eQV_{zz}/4) = (-0.14 \pm 0.05)$ mm/sec, als wahrscheinlicherer Wert angesehen werden.

In der Literatur wurde eine schwache Quadrupolaufspaltung bereits von Forsyth et al [6] am FeGe_2 beobachtet. Sie stimmen mit unseren Vorstellungen dahin gehend überein, daß V_{zz} längs der c-Achse liegt und ein negatives Vorzeichen hat. Der Betrag von $(eQV_{zz}/4)$ ist jedoch mit 0.052 mm/sec um den Faktor 2.7 kleiner als bei uns; ein Fehler für diesen Wert ist nicht angegeben. Der relative Fehler dürfte auf Grund der angegebenen Genauigkeit der anderen Mössbauergrößen und wegen der Kleinheit des Quadrupoleffekts etwa so groß sein wie der unsere; dadurch wird die Diskrepanz stark abgemildert. Ein Vergleich kann auch gezogen werden zu Messungen von Beckmann [29] am FeSn_2 . Die Ähnlichkeit dieser intermetallischen Verbindung zum FeGe_2 liegt in der gleichen Gitterstruktur, den nur etwa 10% größeren Gitterkonstanten und in der chemischen Verwandtschaft von Sn und Ge begründet. Beckmann kann am FeSn_2 keine Quadrupolaufspaltung feststellen, obwohl aus der Gittersymmetrie ein Feldgradient zu erwarten ist. Er erklärt dies durch die gegenseitige Kompensation von Kristallfeld- und Leitungselektronen-EFG. Im FeGe_2 dagegen scheint eine der Komponenten schwach zu überwiegen.

Die Diskrepanz zu unseren Mössbauerdaten liegt bei Forsyth in der Größe von $\mathfrak{J}_z$. Er, wie auch zwei andere Autoren, folgert aus Neutronenstreuexperimenten, daß die Spins ohne äußeres Feld in der c-Ebene liegen, d.h. $\mathfrak{J}_z = 90^\circ$. Bei $\mathfrak{J}_z = 90^\circ$ wird in unseren Spektren die Übereinstimmung mit der Rechnung, ausgedrückt durch χ^2 , zwischen 10% und 25% schlechter. Es kann damit dieser Wert nicht völlig ausgeschlossen werden, da nicht abzuschätzen ist, inwieweit bei einem detaillierteren, als dem uniaxialen Aniso-

tropiemodell die bei uns verbleibenden Differenzen zwischen Rechnung und Messung abgebaut werden und sich damit die Situation für die Quadrupolwechselwirkung ändert. Andererseits brächte ein Abgehen von $\mathfrak{J}_z = 90^\circ$ bei Forsyth die Beträge von $(eQV_{zz}/4)$ in bessere Übereinstimmung. Er nämlich mißt in Richtung der Spins einen Feldgradienten von $+ 0.026$ mm/sec, woraus mit der bei ihm senkrechten Orientierung der Spins zu V_{zz} ein $(eQV_{zz}/4) = -0.052$ mm/sec folgt. Lügen die Spins unter 60° zu V_{zz} , so würden die $+ 0.026$ mm/sec wegen der $\mathfrak{J}$ -Abhängigkeit des EFG gemäß $(3 \cos^2 \mathfrak{J} - 1)$ zu einem Feldgradienten von -0.208 mm/sec führen. Außerdem muß darauf hingewiesen werden, daß bei Forsyth und anderen Autoren die Lage der Spins in der c-Ebene ebenfalls nur als die wahrscheinlichere bezeichnet wird. Forsyth z.B. erhält aus dem Least Squares Fit seiner Streudaten ein Verhältnis von etwa 3:1 für die Momentkomponenten parallel bzw. senkrecht zur c-Ebene und mißt der 1 auf Grund der Meßungenauigkeiten keine Bedeutung bei. Für die 60° -Orientierung wäre dagegen ein Verhältnis von 3:1.7 nötig. Krén et al [8], die die Spins ebenfalls in der c-Ebene annehmen, berechnen aus ihren Neutronenstreudaten das magnetische Moment μ des Eisenatoms für $\mathfrak{J}_z = 0$ und $\mathfrak{J}_z = 90^\circ$ und geben 90° deswegen den Vorzug, weil das zugehörige μ näher bei dem für FeSn_2 gemessenen Wert liegt. Für detailliertere Mössbaueruntersuchungen dieses Sachverhalts wäre, aus denselben Gründen wie bei der Anisotropiekonstanten, die Verwendung von Einkristallabsorbern erforderlich.

2) Fe_3Ge_7

In den letzten Jahren hat sich das Wissen über die δ -Phase im System Eisen-Germanium wesentlich erhöht; als δ -Phase bezeichnet man homogene Fe - Ge -Legierungen mit derselben Gitterstruktur wie das FeGe_2 und Abweichungen in der Zusammensetzung vom stöchiometrischen Verhältnis 1:2. Bei Hansen [30] wurde noch angenommen, der Homogenitätsbereich

der δ -Phase würde von 66 bis 72 at% Germanium reichen. Demzufolge wären im Fe_3Ge_7 (mit 70 at% Germanium) gegenüber dem FeGe_2 rund 10% der Eisenplätze mit Germaniumatomen besetzt. Dies sollte sich in den Mössbauerspektren des ^{57}Fe bemerkbar machen. Tabelle 1 zeigt, daß dies, zumindest im Rahmen des Fehlers, nicht der Fall ist; die Werte stimmen für beide Substanzen überein. Wie Fabri et al [9] ebenfalls aus Mössbaueruntersuchungen gezeigt haben, bleibt auch die Neeltemperatur bei Variation des Germaniumanteils zwischen 66.67 und 70 at% unverändert. Im Laufe der Zeit wurde der Homogenitätsbereich der δ -Phase durch genauere Untersuchungen immer stärker eingeschränkt. Shtol'ts et al [32] durch metallurgische, optische und Röntgenuntersuchungen sowie Geist et al [28] durch metallurgische und magnetische Untersuchungen konnten zeigen, daß bei Abweichungen von mehr als 1 at% von der stöchiometrischen Zusammensetzung des FeGe_2 Inhomogenitäten in der Legierung auftreten. Im neuesten Zustandsdiagramm des Fe-Ge-Systems kommen Maier et al [27] auf Grund magneto-thermischer Analysen zu dem Schluß, daß die δ -Phase nur in der stöchiometrischen Zusammensetzung FeGe_2 existiert. Abweichungen von dieser Zusammensetzung haben Ausscheidungen zur Folge, im Fall eines Germaniumüberschusses Germaniumausscheidungen. In Übereinstimmung mit diesem Bild ergab sich aus unseren Debye-Scherrer-Aufnahmen von Fe_3Ge_7 das Nebeneinander der Reflexe von FeGe_2 und reinem Germanium. Die Gleichheit der gemessenen Mössbauerparameter von FeGe_2 und Fe_3Ge_7 bestätigt die Ergebnisse von [27] insofern, als beim Zerfall des Fe_3Ge_7 neben dem Germanium eine δ -Phase entstanden ist, in der das Eisen, soweit dies mit dem Mössbauereffekt sichtbar ist, dieselbe Mikroumgebung hat, wie im FeGe_2 . In diesem Sinn kann die Fe_3Ge_7 -Messung auch als zweite unabhängige Messung am FeGe_2 angesehen werden.

Herrn Prof. Dr. H. Wegener bin ich für diese Arbeit und viele Diskussionen, die er mit mir geführt hat, sehr zu Dank verpflichtet.

Mein besonderer Dank gilt weiterhin meinen Kollegen, den Herren Dr. D. Seyboth, Dr. H. Kilian und Dipl.-Phys. F. Sontheimer. Herr Dr. Seyboth hat in allen Phasen der Arbeit durch tätige Hilfe und viele klärende Gespräche viel zu ihrem Fortgang beigetragen. Herrn Sontheimer danke ich besonders für seine Unterstützung bei Aufbau und Inbetriebnahme der Apparatur, Herrn Dr. Kilian für seine Hilfe bei der Probenpräparation. Auch allen übrigen Kollegen und Helfern, die mit Rat und Tat in irgendeiner Weise am Zustandekommen der Arbeit beteiligt waren, möchte ich an dieser Stelle herzlich für die freundliche Unterstützung danken.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, das einen Teil der Mittel für die verwendeten Geräte zur Verfügung stellte und mich persönlich finanziell unterstützte.

Literatur

- [1] V. Beckmann, W. Bruckner, W. Fuchs, G. Ritter und
H. Wegener
Phys. stat. sol. 29, 781 (1968)
- [2] T. Nagamiya, K. Yosida und R. Kubo
Adv. Phys. 4, 1 (1955)
- [3] H. Wegener
Der Mössbauereffekt und seine Anwendung in Physik
und Chemie, Bibliographisches Institut,
Mannheim 1965
- [4] R. P. Feynman, R. B. Leighton und M. Sands
The Feynman Lectures on Physics III,
Reading, 1963, S. 18 - 12
- [5] H. J. Wallbaum
Z. Metallkunde 35, 218 (1943)
- [6] J. B. Forsyth, C.E. Johnson und P. J. Brown
Phil. Mag. 10, 713 (1964)
- [7] N. S. Satya Murthy, R. J. Begum, C. S. Somanathan
und M. R. L. N. Murthy
Solid State Comm. 3, 113 (1965)
- [8] E. Krén und P. Szabó
Phys. Letters 11, 215 (1964)
- [9] G. Fabri, E. Germagnoli, M. Musci und V. Svelto
Phys. Rev. 138, A 178 (1965)
- [10] K. Yasukochi, K. Kanematsu und T. Ohoyama
J. Phys. Soc. Japan 16, 429 (1961)

- [11] G. Airolidi und R. Pauthenet
Compt. rend. 258, 3994 (1964)
- [12] E. F. Bertaut und J. Chenavas
Solid State Comm. 3, 117 (1965)
- [13] E. Adelson und A.E. Austin
J. Phys. Chem. Solids 26, 1795 (1965)
- [14] J. Chenavas
Thèse 3^o cycle, Université de Grenoble (1964)
- [15] J. Sólyom und E. Krén
Solid State Comm. 4, 255 (1966)
- [16] R. P. Krentsis, A. V. Mikhel'son und P. V. Gel'd
Sov. Phys. - Solid State 12, 727 (1970)
- [17] A. V. Mikhel'son, R. P. Krentsis und P. V. Gel'd
Sov. Phys. - Solid State 12, 1979 (1971)
- [18] G. P. Zinov'eva, A. V. Mikhel'son, L. P. Andreeva,
R. P. Krentsis und P. V. Gel'd
Sov. Phys. - Solid State 14, 1364 (1972)
- [19] R. P. Krentsis, K. I. Meizer und P.V. Gel'd
Sov. Phys. - Solid State 14, 2601 (1973)
- [20] J. Baumann
Diplomarbeit, Erlangen (1970)
- [21] R. M. Housley, N. E. Erickson, J. G. Dash
Nucl. Instr. Methods 27, 29 (1964)
- [22] J. G. Dash
f-Measurements in M.E.-Methodology, Vol. 1,
S. 107, Plenum Press (1965)

- [23] F. Sontheimer
Diplomarbeit, Erlangen (1972)
- [24] H. Kilian
Dissertation, Erlangen (1969)
- [25] J. G. Stevens und V. E. Stevens
Mössbauereffect Data Index 1970,
Hilger, London (1972)
- [26] A. H. Morrish
The Physical Principles of Magnetism,
Wiley, 1965, S. 432 ff.
- [27] J. Maier und E. Wachtel
Z. Metallkunde 63, 411 (1972)
- [28] D. Geist, R. Kunz und G. Römelt
Z. Phys. 193, 174 (1966)
- [29] V. E. G. Beckmann
Dissertation, Erlangen (1969)
- [30] M. Hansen und K. Anderko
Constitution of Binary Alloys,
McGraw-Hill, New York 1958
- [31] F. A. Shunk
Constitution of Binary Alloys,
Sec. Suppl., McGraw-Hill, New York, 1969
- [32] A. K. Shtol'ts und P. V. Gel'd
Russ. J. Phys. Chem. 36, 1301 (1962)
- [33] L. Lundgren, O. Beckman, V. Attai, S. P. Bhattacharjee
und M. Richardson
Physica Scripta 1, 69 (1970)

[34] J. J. Becker und E. M. Symes
J. Appl. Phys. 36, 1000 (1965)

[35] C. M. Kocher und P. J. Brown
J. Appl. Phys. 33, 1091 (1962)

Anhang

A I) a) Der uniaxiale Antiferromagnet im äußeren Magnetfeld

In diesem Abschnitt soll das Anisotropieverhalten des uniaxialen Antiferromagneten im äußeren Magnetfeld $\underline{H}_{\text{ext}}$ und seine Auswirkungen auf die Mössbauerspektren des ^{57}Fe quantitativ beschrieben werden, in Anlehnung an eine Arbeit von Beckmann et al [1]. Wie bereits in Teil II,1 erläutert, läßt sich für den uniaxialen Antiferromagneten mit zwei magnetischen Untergittern a und b aus gleichartigen Atomen für $T=0$ die von den Untergittermomenten (Einheitsvektoren $\underline{m}_a$ und $\underline{m}_b$) abhängige Gesamtenergie schreiben als

$$E_{T=0}(\underline{m}_a, \underline{m}_b) = 1/2 \cdot A_{aa} \cdot M_0^2 \cdot (\underline{m}_a \cdot \underline{m}_a + \underline{m}_b \cdot \underline{m}_b) + A_{ab} \cdot M_0^2 \cdot \underline{m}_a \cdot \underline{m}_b - \\ - M_0 \cdot \underline{H}_{\text{ext}} \cdot (\underline{m}_a + \underline{m}_b) - K_0 \cdot ((\underline{e} \cdot \underline{m}_a)^2 + (\underline{e} \cdot \underline{m}_b)^2)/2$$

M_0 ist der Betrag der Untergittermagnetisierung, $\underline{e}$ ist der Einheitsvektor der Symmetrieachse, K_0 ist die Anisotropiekonstante für $T=0$; A_{aa} und A_{ab} sind proportional zu den Austauschintegralen in bzw. zwischen den Untergittern. Sie hängen im Rahmen der Molekularfeldnäherung für 2-Untergitter-Antiferromagneten von der Neeltemperatur T_N und der paramagnetischen Grenztemperatur Θ wie folgt ab [26]

$$A_{aa} = \frac{\Theta - T_N}{C} \quad A_{ab} = \frac{\Theta + T_N}{C}$$

Die Curiekonstante C sowie die Grenztemperatur Θ charakterisieren dabei den Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ im paramagnetischen Gebiet, d.h. für $T > T_N$:

$$\chi(T) = \frac{C}{T + \Theta}$$

Die Molekularfeldnäherung liefert für

$$C = \frac{N}{V} \cdot \frac{g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot S(S+1)}{3 k_B} \quad \text{und für} \quad M_0 = \frac{N}{2V} \cdot g \cdot \mu_B \cdot S$$

(S = Spin des Atoms, N/V = Zahl der Atome/Volumen, k_B = Boltzmann-Konstante, μ_B Bohr'sches Magneton)

Die Energie $E_{T=0}(\underline{m}_a, \underline{m}_b)$ muß minimiert werden, um die Gleichgewichtslagen der Untergittermomente zu finden. Dazu wird $E_{T=0}$ auf die wesentlichen Terme reduziert

$$\tilde{E} = \underline{m}_a \cdot \underline{m}_b - h \cdot (\underline{m}_a + \underline{m}_b) - \frac{\kappa}{2} \cdot ((\underline{e} \cdot \underline{m}_a)^2 + (\underline{e} \cdot \underline{m}_b)^2)$$

wo $h = H_{\text{ext}}/(A_{ab} \cdot M_0)$ und $\kappa = K_0/(A_{ab} \cdot M_0^2)$ gesetzt ist. Für $K_0 > 0$ bzw. $\kappa > 0$ ist $\underline{e}$ die leichte Achse und die Minimierung wird ein zweidimensionales Problem, d.h. die Momente $\underline{m}_a$ und $\underline{m}_b$ bleiben stets in einer Ebene mit $\underline{H}_{\text{ext}}$ und $\underline{e}$. Anhand der zwischen diesen Vektoren definierten Winkeln ϑ_e, ϑ und α (vgl. Fig.1) läßt sich $\tilde{E}$ umschreiben:

$$\begin{aligned} \tilde{E}(\vartheta, \alpha) &= \cos(\pi - \alpha) - h \cdot [\cos(\vartheta - \frac{\alpha}{2}) + \cos(\pi - \vartheta - \frac{\alpha}{2})] - \\ &\quad - \frac{\kappa}{2} \cdot [\cos^2(\vartheta - \vartheta_e - \frac{\alpha}{2}) + \cos^2(\pi - (\vartheta - \vartheta_e) - \frac{\alpha}{2})] = \\ &= -\cos \alpha - 2h \cdot \sin \vartheta \cdot \sin \frac{\alpha}{2} - \kappa \cdot [\cos^2(\vartheta - \vartheta_e) \cdot \cos^2 \frac{\alpha}{2} + \\ &\quad + \sin^2(\vartheta - \vartheta_e) \cdot \sin^2 \frac{\alpha}{2}] . \end{aligned}$$

Für unseren Fall ($H_{\text{ext}} = 80$ kOe, $A_{ab} \cdot M_0 = 2100$ kOe), wo $h < 1/37 \ll 1$ ist, wird die Verkipfung α der Momente gegeneinander klein, d.h. $\underline{m}_a$ und $\underline{m}_b$ bleiben fast antiparallel. Deshalb werden Glieder in α^2 , also die α -Abhängigkeit des Anisotropietterms, vernachlässigt und man erhält:

$$\tilde{E}(\vartheta, \alpha) \approx -\cos \alpha - 2h \cdot \sin \vartheta \cdot \sin \frac{\alpha}{2} - \kappa \cdot \cos^2(\vartheta - \vartheta_e)$$

Die Minimumsbedingungen $(\partial \tilde{E} / \partial \alpha) = 0$ und $(\partial \tilde{E} / \partial \vartheta) = 0$

liefern zwei Gleichungen für die Minimumswinkel ϑ und α :

$$(\partial \tilde{E} / \partial \alpha) = 0 = \sin \alpha - h \cdot \sin \vartheta \cdot \cos \frac{\alpha}{2} \quad \text{und}$$

$$(\partial \tilde{E} / \partial \vartheta) = 0 = -2 h \cdot \cos \vartheta \cdot \sin \frac{\alpha}{2} + 2 \kappa \cdot \cos(\vartheta - \vartheta_e) \cdot \sin(\vartheta - \vartheta_e)$$

daraus erhält man

$$\operatorname{tg} 2 \vartheta = \frac{\sin 2 \vartheta_e}{\cos 2 \vartheta_e - x^2} \quad (i), \quad \sin \frac{\alpha}{2} = \frac{h}{2} \cdot \sin \vartheta \quad (ii)$$

wo $x = h / \sqrt{2 \kappa} = H_{\text{ext}} / \sqrt{2 \cdot A_{\text{ab}} \cdot K_0} =: H_{\text{ext}} / K$ d.h. das Verhältnis vom äußeren Feld zum Flopfeld ist. Gleichung (ii) garantiert, daß α klein bleibt, solange h klein ist.

Gleichung (i) bestätigt das in II,1 beschriebene Verhalten von ϑ : Für gegebenes ϑ_e ist für $H_{\text{ext}} = 0$, d.h. für $x=0$, $\vartheta = \vartheta_e$; für wachsendes x wächst auch ϑ , erreicht bei $x^2 = \cos 2 \vartheta_e$ den Wert $\pi/4$ und für große x (aber H_{ext} immer noch klein gegen $A_{\text{ab}} \cdot M_0$) den Wert $\vartheta \approx \pi/2$, d.h. die senkrechte Einstellung der Momente zum äußeren Feld. Damit ist für jedes äußere Feld die Lage der Untergittermagnetisierungen in Abhängigkeit von der Flopfeldstärke, dem Austauschfeld und der Orientierung ϑ_e der leichten Achse bestimmt.

Um daraus die Mössbauerspektren zu erhalten, muß das Magnetfeld H_{tot} am Kernort berechnet werden. Es setzt sich vektoriell aus H_{ext} und dem, zu $\underline{m}_a$ und $\underline{m}_b$ antiparallelen Feld H_i zusammen

$$\underline{H}_{\text{tot},k} = - H_i \cdot \underline{m}_k + \underline{H}_{\text{ext}} \quad k = a, b$$

Fig.16 zeigt die geometrischen Verhältnisse. Für den Winkel ψ der inneren Felder gegen $\underline{H}_{\text{ext}}$ gilt

$$\psi_a = \pi + \vartheta - \frac{\alpha}{2} \quad \psi_b = \vartheta + \frac{\alpha}{2}$$

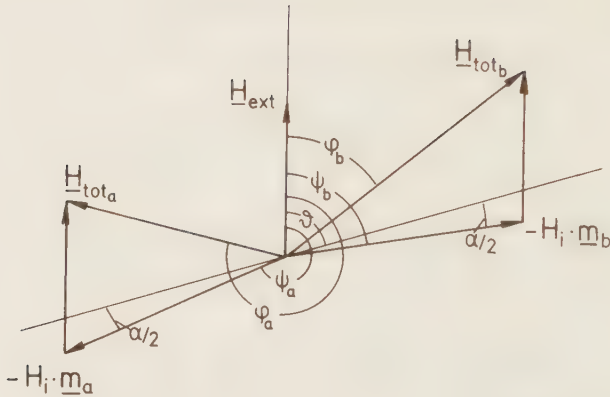


Fig.16 Vektoraddition der inneren Felder mit dem äußeren Feld $\underline{H}_{\text{ext}}$ für die beiden Untergitter a und b.

Daraus errechnen sich die Gesamtfelder $\underline{H}_{\text{tot a,b}}$ nach Betrag und Winkel $\varphi_{a,b}$ bezüglich $\underline{H}_{\text{ext}}$ wie folgt:

$$H_{\text{tot } k} = \sqrt{H_{\text{ext}}^2 + H_i^2 + 2 \cdot H_{\text{ext}} \cdot H_i \cdot \cos \varphi_k}$$

$$k = a, b$$

$$\cos^2 \varphi_k = \frac{H_{\text{ext}}^2 + H_i^2 \cdot \cos^2 \varphi_k + 2 \cdot H_{\text{ext}} \cdot H_i \cdot \cos \varphi_k}{H_{\text{tot } k}^2}$$

Nunmehr können die bei Verwendung einer Einlinienquelle sich ergebenden Mössbauerspektren berechnet werden. Die magnetischen Aufspaltungen und damit die Linienpositionen folgen aus $H_{\text{tot a,b}}$ z.B. durch Vergleich mit innerem Feld und Aufspaltung im reinen Eisen [25], oder direkt mit Hilfe der Kernmomente. Die Linienintensitäten hängen

von den Winkeln $\varphi_{a,b}$ zwischen Magnetfeld am Kernort und γ -Beobachtungsrichtung ($= H_{\text{ext}}$) ab; und zwar gilt für die normierten Intensitäten (Linien von großen, positiven Geschwindigkeiten anfangend durchnummeriert)

Linie 1 und 6	$(3/16) \cdot (1 + \cos^2 \varphi)$
Linie 2 und 5	$(4/16) \cdot (1 - \cos^2 \varphi)$
Linie 3 und 4	$(1/16) \cdot (1 + \cos^2 \varphi)$

Abgesehen von Linienbreite und Spektrumsmitte ist damit das Mössbauerspektrum eines Kristallits in unserer Probe festgelegt als Überlagerung der beiden, von den Untergittern a und b stammenden Einzelspektren. Da unsere Proben polykristalline Struktur hatten, liegt nicht eine einzige Kristallitorientierung $\mathfrak{J}_e$ vor, sondern eine Orientierungsverteilung. An den zur Absorberherstellung verwendeten Pulverkörnern konnte keine bevorzugte äußere Form festgestellt werden; deshalb wurde eine statistische Gleichverteilung der Kristallitorientierungen im Absorber angenommen. Das Gesamtspektrum folgt dann als Summe der Spektren der Einzelkristallite.

b) Das Programm ANIS

Mit diesem Komputersprogramm (geschrieben in Fortran IV) wurden die Mössbauerspektren berechnet. Für die numerische Pulvermittlung wurde der $\mathfrak{J}_e$ -Winkelbereich, der auf Grund von Symmetriebetrachtungen auf $0 \leq \mathfrak{J}_e \leq \pi/2$ beschränkt werden kann, gleichmäßig in n Winkelintervalle aufgeteilt. Der mittlere Winkel $\mathfrak{J}_e$ eines jeden Intervalles wurde getrennt behandelt und die Ergebnisse mit den entsprechenden Raumwinkelgewichten superponiert. Als ausreichende Schrittzahl ergab sich $n=20$; für größere n-Werte war die Änderung der Spektren, gemessen an den relativen Abweichungsquadraten χ^2 , kleiner als 5%. Für eine gewählte Kristallitorientierung $\mathfrak{J}_e$ und vorgegebene Anisotropiekon-

stante und Austauschfeldstärke werden nach den oben genannten Formeln zu dem angelegten Magnetfeld die Gleichgewichtslagen der Momente bestimmt und daraus dann die Hyperfeinfelder an den Kernen im a- und b-Untergitter nach Betrag und Orientierung errechnet. Insgesamt erhält man also $2n$ Hyperfeinfelder; zu jedem einzelnen wird das zugehörige Mössbauerspektrum berechnet. Die für alle diese Spektren einheitliche Spektrumsmittle, entsprechend der Isomerieverschiebung, wurde aus dem Lorentzfit des jeweiligen Meßspektrums entnommen. Von daher stammt auch der Wert der zusätzlichen, künstlich vorgenommenen Verschiebung des äußeren Linienpaares gegen die inneren, die näherungsweise die Quadrupolaufspaltung in den Spektren berücksichtigen soll. Die eingesetzte, einheitliche Linienbreite stammt aus dem Spektrum ohne äußeres Feld. Nach der Aufsummierung der $2n$ Einzelspektren wird das entstehende Spektrum mit dem gemessenen verglichen und der Maßstab der Transmissionsskala durch Minimierung des Abweichungsquadrates an den des Meßspektrums angepaßt.

AII) Ein "tetragonales" Anisotropiemodell

Wie in Abschnitt IV,2 bereits kurz erwähnt, wurden Mössbauerspektren auch auf der Basis eines Anisotropieansatzes ausgerechnet, der sich im wesentlichen an der tetragonalen Gittersymmetrie des FeGe_2 orientiert. Und zwar wurde für ein Moment, dessen Lage im Koordinatensystem der Einheitszelle mit ϑ und φ (ϑ = Winkel zwischen Moment und c-Achse) beschrieben ist, der Anisotropieansatz (16)

$$E_{\text{An}} = K_1 \cdot \cos^2 \vartheta + K_2 \cdot \sin^2 \vartheta \cdot \cos^2 2\varphi$$

verwendet. Die Lage des von außen angelegten Magnetfelds H_{ext} soll im gleichen System durch ϑ_0, φ_0 festgelegt sein. Bei diesem Ansatz hat man ein 3-dimensionales Problem vorliegen. Unter der Annahme, daß auch hier die Verkipfung α der Untergittermomente $\underline{m}_a$ und $\underline{m}_b$ gegeneinander im

Anisotropie-term vernachlässigbar ist und somit die Verkipfung stets auf $\underline{H}_{\text{ext}}$ zugerichtet ist, lautet die reduzierte Gesamtenergie wie folgt

$$\tilde{E} = -\cos\alpha - 2 \cdot h \cdot \sin\delta_a \cdot \sin\frac{\alpha}{2} - \chi_1 \cdot \cos^2\vartheta - \chi_3 \cdot \sin^2\vartheta \cdot \cos^2 2\varphi \quad (1)$$

δ_a ist dabei der Winkel zwischen $\underline{H}_{\text{ext}}(\vartheta_0, \varphi_0)$ und $(\underline{m}_a - \underline{m}_b)/2 =: \underline{m}(\vartheta, \varphi)$ gemäß der Formel

$$\cos\delta_a = \cos\vartheta \cdot \cos\vartheta_0 + \sin\vartheta \cdot \sin\vartheta_0 \cdot \cos(\varphi - \varphi_0) \quad (2)$$

die χ_1 , sowie h sind in Analogie zu AI definiert. Zur Minimierung von $\tilde{E}$ werden wieder die partiellen Ableitungen nach ϑ, φ und α benutzt.

$$(\partial\tilde{E}/\partial\alpha) = 0 \text{ liefert } \sin\frac{\alpha}{2} = \frac{h}{2} \cdot \sin\delta_a \quad (3)$$

$$(\partial\tilde{E}/\partial\varphi) = 0 \text{ liefert } \quad (4)$$

$$\text{tg}\vartheta = \frac{\sin 2\vartheta_0 \cdot \sin(\varphi - \varphi_0)}{\frac{4 \cdot \chi_3}{h^2} \cdot \sin 4\varphi - \sin^2\vartheta_0 \cdot \sin(2\varphi - 2\varphi_0)}$$

Aus der dritten derartigen Bedingungsgleichung (aus $\partial\tilde{E}/\partial\vartheta = 0$) läßt sich leider unter Verwendung von (3) und (4) φ nicht analytisch ermitteln. Deshalb muß die Minimierung bezüglich φ numerisch durchgeführt werden. Zu vorgegebenem φ wird mit (4) ein zugehöriges ϑ bestimmt, mit (2) und (3) das α , und schließlich mit (1) die Energie $\tilde{E}$. Aus Symmetriebetrachtungen kann der Winkelbereich für φ auf $0 \leq \varphi \leq \pi$ begrenzt werden. Beim Durchlaufen dieses Bereichs ist das Minimum (bzw. evtl. mehrere gleich-tiefe Minima) für $\tilde{E}$ zu suchen und die zugehörigen Winkel $\vartheta, \varphi, \alpha$ zu berechnen.

Aus dem inneren Feld $\underline{H}_1$, das wieder antiparallel zu den Momenten angenommen wird, sowie aus $\underline{H}_{\text{ext}}(\vartheta_0, \varphi_0)$ wird durch Vektoraddition im 3-dimensionalen Raum das Gesamtfeld am Kernort bestimmt und das zugehörige Mössbauerspektrum berechnet.

Um in diesem Fall die Pulvermittlung durchzuführen, läßt man im Koordinatensystem der FeGe_2 -Einheitszelle das äußere Feld alle Raumrichtungen durchlaufen und addiert die zugehörigen Mössbauerspektren auf. Dieses Verfahren liefert, solange die Polarisation der γ -Quanten nicht beobachtet wird, dasselbe Ergebnis wie das Experiment, wo die Richtung von $\underline{H}_{\text{ext}}$ im Raum festbleibt und über alle möglichen Kristallitorientierungen summiert wird.

Aus Symmetriebetrachtungen kann der für die Pulvermittlung notwendig zu durchlaufende Bereich für ϑ_0 auf $0 \leq \vartheta_0 \leq \pi/2$ und für φ_0 auf $0 \leq \varphi_0 \leq \pi/2$ begrenzt werden. Das dadurch ausgeschnittene Achteil der Einheitskugeloberfläche wurde durch eine gleichmäßige Unterteilung des ϑ_0 - bzw. φ_0 -Bereichs in n_1 bzw. n_2 Intervalle in kleine Einzelflächen unterteilt. Für jede zugehörige Orientierung von $\underline{H}_{\text{ext}}$ mußte zur Bestimmung des Mössbauerspektrums die oben beschriebene, numerische Minimierung durchgeführt werden; die entstehenden Spektren wurden aufsummiert. Der mit dieser Methode verbundene zeitliche Rechenaufwand steigt bei Verfeinerung der Unterteilung sehr rasch an, sodaß wir uns mit einer Einteilung von maximal $n_1=15$ und $n_2=10$ begnügen mußten.

AIII) Berechnung der Mössbauerspektren bei simultaner magnetischer und elektrischer Wechselwirkung

a) Bestimmung von Positionen und Intensitäten

Es soll hier explizit dargestellt werden, wie die Veränderung von Positionen und Intensitäten der Mössbauerlinien berechnet wird, wenn in einem uniaxialen Antiferromagneten neben einer vorherrschenden magnetischen Wechselwirkung eine kleine Quadrupolwechselwirkung vorliegt. Dazu betrachten wir zunächst eine einkristalline Probe in einem äußeren Feld $\underline{H}_{\text{ext}}$ und behandeln die Quadrupol-

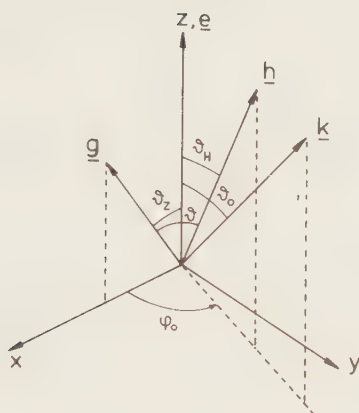


Fig.17 Das kristallfeste Koordinatensystem $K(x,y,z)$ mit den Einheitsvektoren $\underline{e}$ für die leichte Richtung, $\underline{h}$ für das gesamte Magnetfeld am Kernort, $\underline{k}$ für die $\underline{r}$ -Beobachtungsrichtung und $\underline{g}$ für V_{zz} .

wechselwirkung in Störungsrechnung 1. Ordnung. Um die geometrische Situation zu verdeutlichen, werden in verschiedenen Stufen der Rechnung drei verschiedene kartesische Koordinatensysteme verwendet.

Als erstes wird eingeführt das kristallfeste Koordinatensystem K , in dem die Richtungen aller wichtigen Ausgangsgrößen durch entsprechende Einheitsvektoren definiert werden, und die magnetische Gesamtfeldstärke am Kernort des Mössbaueratoms bestimmt wird (Fig.17). Als z -Achse wird die leichte Achse $\underline{e}$ des Kristalls verwendet, die x -Achse ist so gewählt, daß die V_{zz} -Komponente des EFG, angedeutet durch den Einheitsvektor $\underline{g}$, in der xz -Ebene liegt; $\underline{g}$ hat dann die Polarwinkel ϑ_z und $\varphi_z=0$. Die Rich-

tung des äußeren Feldes $\underline{H}_{\text{ext}}$, die mit der $\underline{r}$ -Beobachtungsrichtung zusammenfällt, wird durch den Einheitsvektor $\underline{k}(\vartheta_0, \varphi_0)$ charakterisiert. Mit Hilfe des uniaxialen Modells wird nach dem Schema von Anhang AI in der Ebene $(\underline{e}, \underline{k})$ das Gesamtfeld $\underline{H}_{\text{tot}}$ am Kernort berechnet; es ist in Fig.17 durch den Einheitsvektor $\underline{h}(\vartheta_H, \varphi_H)$ bezeichnet ($\underline{h}$ steht abwechselnd für die Felder in beiden Untergittern).

Zur Bestimmung der Hamiltonmatrix für simultane magnetische und elektrische Wechselwirkung wurde in II,2 die Richtung von $\underline{H}_{\text{tot}}$, d.h. also $\underline{h}$ als Quantisierungsachse verwendet. In Übereinstimmung damit wählen wir das zweite Koordinatensystem K_C (vgl. Fig.18) derart, daß $\underline{c}_z$ mit $\underline{h}$ zusammenfällt und $\underline{c}_y$ senkrecht auf $\underline{g}$ und $\underline{h}$ steht, also

$$\underline{c}_z = \underline{h} \quad , \quad \underline{c}_y = \frac{\underline{g} \times \underline{h}}{|\underline{g} \times \underline{h}|} \quad , \quad \underline{c}_x = \underline{c}_y \times \underline{c}_z$$

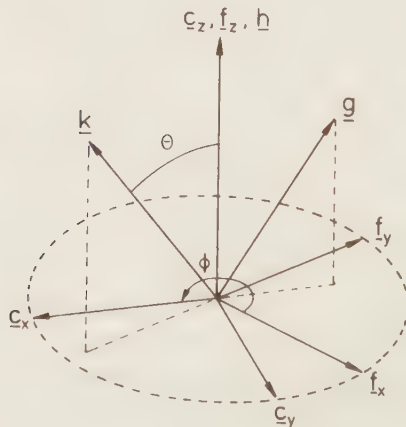


Fig.18 Definition der beiden Koordinatensysteme $K_C(c_x, c_y, c_z)$ und $K_F(f_x, f_y, f_z)$ zur Berechnung der Übergangsamplituden.

In diesem System hat die Gesamthamiltonmatrix für den angeregten $j=3/2$ -Zustand des ^{57}Fe die in Gleichung (11) angegebene Form:

$$H^a = H_M + H_Q' = - \frac{\mu_a \cdot H_{\text{tot}}}{\beta} \cdot \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix} + \frac{eQV_{zz}}{4} \cdot \begin{pmatrix} d & a & b & 0 \\ a & -d & 0 & b \\ b & 0 & -d & -a \\ 0 & b & -a & d \end{pmatrix}$$

$$\text{mit } d = 1 - \frac{3}{2} \cdot \sin^2 \vartheta$$

$$a = \sqrt{3} \cdot \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta \quad \text{und } \vartheta = \angle(\underline{h}, \underline{g})$$

$$b = \frac{1}{2} \sqrt{3} \cdot \sin^2 \vartheta$$

Während in Störungsrechnung 1. Ordnung aus den Diagonalelementen $\pm (eQV_{zz}/4) \cdot d$ der Störmatrix die Verschiebung der Energiewerte im angeregten Zustand und damit der Linienpositionen im Mössbauerspektrum folgt, beschreiben die Nebendiagonalelemente die Störung der Wellenfunktion. Als Wellenfunktion in 1. Ordnung erhält man aus einem $|j=3/2, m=\bar{m}_a\rangle$ -Zustand

$$\begin{aligned} |3/2, \bar{m}_a\rangle &= \sum_{m_1=-3/2}^{+3/2} A_{m_1}^{(\bar{m}_a)} \cdot |3/2, m_1\rangle = \\ &= |3/2, \bar{m}_a\rangle + \sum_{\substack{s \\ (s \neq \bar{m}_a)}} \frac{\langle s | H_Q' | \bar{m}_a \rangle}{E_{\bar{m}_a}^{(0)} - E_s^{(0)}} \cdot |3/2, s\rangle \end{aligned}$$

Der Grundzustand mit $j=1/2$ bleibt von der Quadrupolwechselwirkung unverändert. Zur Berechnung der Linienintensitäten müssen die Übergangsamplituden zwischen angeregtem und Grundzustand ermittelt werden. Für Dipolübergänge zwischen reinen $|j_a, m_a\rangle$ - und $|j_g, m_g\rangle$ -Zuständen sind die Matrixelemente $\langle j_g, m_g | H_{\text{Dip}} | j_a, m_a \rangle$ in [3] ausgerechnet und in Tabelle 3 zu $j_g=1/2$, $j_a=3/2$, und den verschiedenen m_g, m_a -

Kombinationen angegeben. Allerdings sind diese Werte in [3] in einem gegen K_C verdrehten Koordinatensystem K_f berechnet, in dem zwar $\underline{f}_z$ mit $\underline{c}_z$ übereinstimmt, jedoch $\underline{f}_x$ auf $\underline{h}$ und $\underline{k}$ senkrecht steht, also

$$\underline{f}_z = \underline{h} \quad , \quad \underline{f}_x = \frac{\underline{h} \times \underline{k}}{|\underline{h} \times \underline{k}|} \quad , \quad \underline{f}_y = \underline{f}_z \times \underline{f}_x \quad (\text{vgl. Fig.18})$$

Die Einheitsvektoren der Polarisation $\underline{\pi}_x$ und $\underline{\pi}_y$ sind in diesem System durch

$$\underline{\pi}_x = \underline{f}_x \quad \text{und} \quad \underline{\pi}_y = \frac{\underline{k} \times \underline{\pi}_x}{|\underline{k}|} \quad \text{definiert.}$$

Das Koordinatensystem K_f geht bei Drehung um den Winkel ϕ um die $\underline{f}_z$ -Achse entgegen dem Uhrzeigersinn in K_C über. Um die Matrixelemente aus Tabelle 3 anwenden zu können, müssen die Zustände bezüglich K_C aus denen bezüglich K_f dargestellt werden; dies geschieht mit Hilfe der Drehmatrizen (d_{ik}) = ($e^{im\phi} \cdot \delta_{ik}$):

$$|j, m\rangle_C = |j, m\rangle_f \cdot e^{im\phi}$$

Es ergeben sich also angeregter und Grundzustand im ^{57}Fe zu

$$|3/2, \bar{m}_a\rangle_C = \sum_{m_i=-3/2}^{+3/2} A_{m_i}^{(\bar{m}_a)} \cdot |3/2, m_i\rangle_f \cdot e^{i \cdot m_i \cdot \phi}$$

$$|1/2, \bar{m}_g\rangle_C = |1/2, \bar{m}_g\rangle_f \cdot e^{i \cdot \bar{m}_g \cdot \phi}$$

Damit erhält man für eine Linie, die ungestört zu dem Übergang $\bar{m}_a \rightarrow \bar{m}_g$ gehörte, im quadrupolgestörten Fall die Intensität

$$I_{\bar{m}_a \rightarrow \bar{m}_g} \sim \sum_{\pi} \left| \langle 1/2, \bar{m}_g | H_{\text{Dip}}^{\pi} | 3/2, \bar{m}_a \rangle_C \right|^2 =$$

$$= \sum_{\pi} \left| \sum_{m_i = -3/2}^{+3/2} A_{m_i}^{(\bar{m}_a)} \cdot \langle 1/2, \bar{m}_g | H_{\text{Dip}}^{\pi} | 3/2, m_i \rangle_f \cdot e^{i\phi(m_i - \bar{m}_g)} \right|^2$$

Durch Ausrechnen des Betragsquadrates und Vernachlässigung der von 2. Ordnung kleinen Glieder proportional $(A_{m_i}^{(\bar{m}_a)})^2$ ergibt sich

$$\begin{aligned} I_{\bar{m}_a \rightarrow \bar{m}_g} \sim & \sum_{\pi} \left| \langle 1/2, \bar{m}_g | H_{\text{Dip}}^{\pi} | 3/2, \bar{m}_a \rangle_f \right|^2 + \\ & + 2 \operatorname{Re} \left\{ \sum_{m_i} A_{m_i}^{(\bar{m}_a)} \cdot \langle 1/2, \bar{m}_g | H_{\text{Dip}}^{\pi} | 3/2, \bar{m}_a \rangle_f^* \cdot \right. \\ & \left. \cdot \langle 1/2, \bar{m}_g | H_{\text{Dip}}^{\pi} | 3/2, m_i \rangle_f \cdot e^{i\phi(m_i - \bar{m}_a)} \right\} \end{aligned}$$

$m_g \leftarrow m_a$	$\langle m_g H_{\text{Dip}}^{\pi_x} m_a \rangle$	$\langle m_g H_{\text{Dip}}^{\pi_y} m_a \rangle$
1/2 3/2	$\sqrt{2} / 4$	$i \cdot (\sqrt{2} / 4) \cdot \cos \theta$
- 1/2 - 3/2	$-\sqrt{2} / 4$	$i \cdot (\sqrt{2} / 4) \cdot \cos \theta$
1/2 1/2	0	$-(1/\sqrt{6}) \cdot \sin \theta$
- 1/2 - 1/2	0	$-(1/\sqrt{6}) \cdot \sin \theta$
1/2 - 1/2	$-\sqrt{6} / 12$	$i \cdot (\sqrt{6}/12) \cdot \cos \theta$
- 1/2 1/2	$\sqrt{6} / 12$	$i \cdot (\sqrt{6}/12) \cdot \cos \theta$
1/2 - 3/2	0	0
- 1/2 3/2	0	0

Tab. 3 Übergangsamplituden zwischen reinen $|m\rangle$ - Zuständen im System K_f für in π_x und π_y -Richtung linear polarisierte Dipolstrahlung. Der Winkel θ ist der Winkel zwischen $\underline{h}$ und $\underline{k}$ (vgl. Fig.18), [29]

Die Korrektur zu den ungestörten Intensitäten geht also, wie die zu den Positionen, linear mit den $A_{m_i}^{(m_a)}$, d.h. linear mit dem Verhältnis von elektrischer zu magnetischer Wechselwirkung.

Nunmehr kann aus Linienpositionen und -intensitäten das Mössbauerspektrum der Einkristallprobe ausgerechnet werden; die Rechnung ist für beide magnetischen Untergitter des Antiferromagneten durchzuführen, da sich deren Einstellung gegenüber dem Kristallsystem unterscheidet. Bei einer polykristallinen Probe muß eine Summation solcher Spektren über die statistisch orientierten Einzelkristallite durchgeführt werden.

b) Das Programm ANSTOR

Das Fortran-(IV)-Programm ANSTOR folgt bei der Berechnung der Mössbauerspektren unserer Absorber für eine Einlinienquelle dem in a) skizzierten Gang. Die Eingabewerte für das Programm sind die folgenden:

- i) zu variierende Parameter
 - 1) Flopfeldstärke K
 - 2) Austauschfeldstärke $A_{ab} \cdot M_0$
 - 3) V_{zz} -Orientierungswinkel $\mathfrak{J}_z$
- ii) fest eingegebene Parameter (entnommen aus dem $H_{ext}=0$ -Spektrum):
 - 1) Linienbreite Γ der Einzellinie
 - 2) Betrag H_1 des inneren Feldes
 - 3) Spektrumsmitte entsprechend der Isomerieverschiebung
 - 4) Verschiebung des äußeren Linienpaares gegen die inneren im $H_{ext}=0$ -Spektrum zur Berechnung von $eQV_{zz}/4$ aus $\mathfrak{J}_z$.
- iii) Betrag H_{ext} des äußeren Feldes

Die Richtung des äußeren Feldes $H_{ext}(\mathfrak{J}_0, \varphi_0)$ relativ zu den

Kristallitachsen wird jeweils im Rahmen der 3-dimensionalen Pulvermittlung festgelegt. Ist sie gewählt, so liegen alle Ausgangsgrößen von Fig.17 fest. Im uniaxialen Modell (vgl. AI) kann dann in der Ebene ($\underline{e}, \underline{k}$) wie im Programm ANIS $\underline{H}_{\text{tot}}$ sowie der Winkel ϑ_H zwischen $\underline{H}_{\text{tot}}$ und $\underline{e}$ und der Winkel θ zwischen $\underline{H}_{\text{tot}}$ und $\underline{k}$ für beide magnetischen Untergitter berechnet werden. Je nachdem, ob $\underline{H}_{\text{tot}}$ bezüglich der Ebene ($\underline{e}, \underline{k} \times \underline{e}$) in derselben Halbkugel wie $\underline{k}$ liegt oder nicht, ist $\varphi_H = \varphi_0$ oder $\varphi_H = \varphi_0 + \pi$. Damit ist ϑ_H, φ_H für beide Untergitter festgelegt.

Der für die Hamiltonmatrix H^a neben $\underline{H}_{\text{tot}}$ wichtige Winkel ϑ zwischen $\underline{h}$ und $\underline{g}$ folgt dann aus $\cos \vartheta = \underline{h} \cdot \underline{g}$ und $0 \leq \vartheta \leq \pi$. Mit H^a sind die Linienpositionen und die gestörten Wellenfunktionen im angeregten Zustand bestimmt. Der Winkel ϕ , der die bei der Berechnung der Übergangsamplituden für Dipolstrahlung wichtige Drehung des Koordinatensystems K_f in K_c beschreibt, ergibt sich aus

$$\cos \phi = \underline{f}_x \cdot \underline{c}_x \quad \text{und} \quad \sin \phi = \underline{h} \cdot (\underline{f}_x \times \underline{c}_x)$$

Damit sind alle in den Linienintensitäten auftretenden Größen bereitgestellt und das Spektrum des einzelnen Kristallites wird als Überlagerung von 6 Lorentzlinien berechnet.

Da die Polarisation der γ -Quanten im Experiment nicht beobachtet wurde, kann die numerische Pulvermittlung wieder so durchgeführt werden, daß man $\underline{H}_{\text{ext}}(\vartheta_0, \varphi_0)$ im Kristallsystem K alle möglichen Richtungen durchlaufen läßt und die jeweils sich ergebenden Spektren mit den entsprechenden geometrischen Gewichtungsfaktoren aufsummiert. In der Praxis wird dazu die Oberfläche der Einheitskugel durch gleichmäßige Unterteilung des ϑ_0 - und φ_0 -Bereichs mit einem Gradnetz überdeckt und der Mittelpunkt jedes Netzsegmentes stellvertretend für das ganze Segment behandelt. Durch die Wahl verschieden feiner Netzeinteilungen erwies sich eine Zahl von 150 Punkten auf der Einheitskugel als ausreichend; das bedeutet

(wegen der 2 magnetischen Untergitter) eine Überlagerung von 300 einzelnen Mössbauerspektren. Bei weiterer Verfeinerung der Einteilung änderte sich χ^2 um weniger als 1%.

Nach der Summation über die Einzelkristallite wird der Transmissionsmaßstab des Gesamtspektrums durch Minimierung von χ^2 an das Meßspektrum angepaßt. Neben dem Wert von χ^2 wird noch das Intensitätsverhältnis $I(2)/I(1)$ von Linie 2 und 5 zu Linie 1 und 6 berechnet.

Lebenslauf

Jürgen Baumann

geb. am	3. März 1945
in	Erlangen
Eltern	Dipl.-Chem. Hans Baumann und seine Ehe- frau Hildegard, geb. Ritz
Familienstand	unverheiratet
Schulbildung	1951 bis 1955 Besuch der Volksschule in Nürnberg 1955 bis 1964 Besuch der damaligen Martin- Behaim-Oberrealschule in Nürnberg Juli 1964 Reifeprüfung
Studium	November 1964 bis Januar 1971 Studium der Physik an der Universität Erlangen-Nürnberg. Diplomarbeit im Institut von Prof. Dr. H. Wegener
Prüfungen	Mai 1967 Diplom-Vorprüfung Januar 1971 Diplom-Hauptprüfung
Stellungen	Seit 1. Februar 1971 wissenschaftlicher An- gestellter mit abgeschlossener Hochschulaus- bildung am Physikalischen Institut der Univer- sität Erlangen-Nürnberg. Seit 1. April 1972 außerdem akademischer Tutor im Fach Experimentalphysik am selben Institut.

Erlangen, den 1. März 1974

Druck: HOGL, Erlangen Hauptstr. 109